

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO
Katedra za fizikalno kemijo

**Preferenčna adsorpcija mešanice elektrolitov v neurejeni
porozni snovi**

Gregor Trefalt

Delo je pripravljeno po razpisu odbora za Prešernove nagrade študentom za leto 2007, pod mentorstvom doc. dr. Barbare Hribar Lee.

Ljubljana, 2007

Povzetek

V pričujočem diplomskem delu smo študirali adsorpcijo mešanic elektrolitov s skupnim anionom v neurejeni porozni snovi. Sistem smo obravnavali teoretično, izvajali smo velevkanonično Monte Carlo simulacijo. Uporabili smo dva tipa adsorbenta: (i) adsorbent z naboji in (ii) nenabit adsorbent. Prvega smo pripravili z uravnoteženjem $+1 : -1$ elektrolita, ki smo ga nato zamrznili. Na enak način smo pripravili nenabit adsorbent, le da v tem primeru na delcih ni bilo naboja. Adsorbatu, ki je posnemal mešanico vodne raztopine HCl in NaCl, smo dovolili, da se je porazdelil v adsorbentu in termično uravnotežil z zunanjo raztopino. Zanimal nas je vpliv ionske moči in sestave zunanje raztopine ter vpliv lastnosti adsorbenta na adsorpcijo obeh kationov.

Simulacije so pokazale, da pride v vseh obravnavanih primerih do preferenčne adsorpcije natrijevih ionov. Sposobnost ločevanja je večja v nabitem adsorbentu, povečuje pa se tudi z rastočo koncentracijo adsorbenta. Pri nizkih koncentracijah adsorbenta in adsorbata v primeru adsorbenta z naboji opazimo dejansko sorpcijo elektrolita, medtem ko pri višjih koncentracijah pride do izključitve elektrolita iz adsorbenta, podobno pa izključitev opazimo tudi pri nenabitem adsorbentu.

Ključne besede: preferenčna adsorpcija, mešanica elektrolitov, primitivni model elektrolita, simulacija Monte Carlo

Abstract

In this work adsorption of electrolyte mixtures with common anion in a disordered porous media was studied. The system was studied theoretically using Grand Canonical Monte Carlo simulation. Two types of adsorbent were used: *(i)* adsorbent with charges and *(ii)* uncharged adsorbent. The first was prepared by a sudden quench of a $+1 : -1$ electrolyte. The uncharged adsorbent was prepared in a similar way, except that particles were uncharged. The adsorbent, a mixture of two electrolytes mimicking HCl and NaCl water solutions, was then allowed to distribute in the matrix and to equilibrate with the external bulk solution. The influence of ionic strength and composition of external solution and concentration of matrix on adsorption of the two cations was studied.

The results show a preferential adsorption of the Na^+ ion in all cases studied. The difference between the adsorption of NaCl and HCl solutions is larger in adsorbents with charges. The separation factor for the cations is increasing with the increasing matrix concentration. At low matrix (adsorbent with charges) and annealed electrolyte concentration the sorption of electrolyte mixture is observed while at high concentrations we observe exclusion from the matrix. No such sorption is observed in the uncharged adsorbent.

Key words: preferential adsorption, electrolyte mixture, primitive model electrolyte, Monte Carlo simulation

Kazalo

Povzetek	i
Abstract	ii
Seznam simbolov	iii
1 Namen dela	1
2 Osnove	2
2.1 Uvod	2
2.2 Statistično termodinamičen opis adsorpcije	3
2.3 Metoda Monte Carlo	4
2.3.1 Kanonična simulacija	5
2.3.2 Velekanonična simulacija	6
2.3.3 Periodični robni pogoji in metoda najbližje slike	8
2.3.4 Naključna števila	8
2.4 Model	9
2.5 Separacijski faktor in izključitveni koeficient	11
2.6 Parske porazdelitvene funkcije	12
3 Računalniški eksperiment	13
3.1 Kanonična MC simulacija – priprava adsorbenta	13
3.1.1 Adsorbent z naboji	14
3.1.2 Nenabit adsorbent	14
3.2 Velekanonična MC simulacija – adsorpcija	15
4 Rezultati in razprava	17
4.1 Adsorpcija v adsorbentu z naboji	17
4.2 Adsorpcija v nenabitem adsorbentu	24
4.3 Primerjava adsorpcije v obeh adsorbentih	29
5 Zaključek	33

Seznam simbolov

$P(j)$	verjetnost, da se sistem nahaja v stanju j
H	Hamiltonova funkcija, energija
K	kinetični del energije
U	potencialni del energije
\vec{p}	vektor gibalnih količin
\vec{r}	koordinate delcev
N	število delcev
Q_{klas}	klasična kanonična statistična vsota
k_B	Boltzmannova konstanta
h	Planckova konstanta
T	temperatura
Λ	termalna de Broglie-jeva valovna dolžina
Z_N	klasični konfiguracijski integral
$f_{k \rightarrow l}$	verjetnost za prehod sistema iz stanja k v stanje l
U_{ij}	interakcijska energija med delcema i in j
U_k	potencialna energija sistema v stanju k
B	parameter, ki določa kemijski potencial pri GCMC simulaciji
μ	kemijski potencial
μ_{ex}	presežni kemijski potencial
$\mu_{idealni}$	idealni kemijski potencial
ν	število delcev v elektrolitu $A_{\nu+}C_{\nu-}$
γ_{\pm}	srednji aktivnostni koeficient
a_{\pm}	srednja aktivnost
σ_i	premer i -tega delca
z_i	naboj i -tega delca
λ_B	Bjerrumova dolžina
ϵ_0	influenčna konstanta
ϵ_r	relativna dielektrična konstanta

α_B^A	separacijski faktor
Γ_A	Donnanov izključitveni koeficient za ion A
ρ_i	številčna koncentracija delcev i
g_{ij}	parska porazdelitvena funkcija med delci i in j
I	ionska moč raztopine elektrolita
X_i	množinski delež i -tega iona v raztopini

Poglavje 1

Namen dela

V okviru diplomskega dela, smo se lotili študija adsorpcije elektrolitov v neurejeni porozni snovi. Zanimala nas je predvsem adsorpcija mešanice dveh elektrolitov z različnima kationoma in enakim anionom (naša raztopina je bila tipa $A^+C^- + B^+C^-$). Namen je bil raziskati, kako lastnosti adsorbenta in lastnosti ravnotežne raztopine^a elektrolitov vplivajo na razliko v adsorpciji obeh kationov.

Problema smo se lotili s pomočjo računalniške simulacije. Najprej je bilo potrebno napisati ustrezen računalniški program za simulacijo našega sistema. Velikosti ionov smo izbrali tako, da so ustrezale mešanici vodnih raztopin natrijevega klorida in klorovodikove kisline. Zanimala nas je razlika v adsorpciji natrijevega in oksonijevega iona. Želeli smo pridobiti tudi nekatere termodinamične količine (presežni kemijski potencial, presežna energija) in vpogled v mikroskopsko strukturo oziroma razporeditev delcev v raztopini, kar nam omogočajo porazdelitvene funkcije.

Merilo za uspešnost nekega teoretičnega modela je primerjava teoretičnih rezultatov z eksperimentom, zato nas je zanimala tudi primerjava naših rezultatov z eksperimentalnimi meritvami. V ta namen smo v literaturi poiskali eksperimentalne podatke, ki najbolj ustrezajo naši računalniški simulaciji.

^araztopina, ki je v ravnotežju z adsorbirano raztopino, t.i. *bulk* raztopina

Poglavje 2

Osnove

2.1 Uvod

Planet Zemlja nima zaman vzdevka “Modri planet”, kajti osnova vsega živega na Zemlji je voda, ki je prav tako nepogrešljiva na vseh področjih človekovega delovanja. Na prvi pogled je to kemijsko enostavna spojina sestavljena iz vodika in kisika, vendar so njene lastnosti in lastnosti vodnih raztopin zelo zapletene in včasih težko razložljive. Tako so lastnosti vodnih raztopin eno pomembnih področij raziskovanja fizikalne kemije.

Adsorpcija ionov iz raztopin elektrolitov je pomembna pri mnogih bioloških procesih, prav tako pa jo srečamo tudi pri različnih industrijskih procesih. Eden takšnih je reverzna osmoza, ki je osnova tehnološkega procesa desalinacije vode [1]. Adsorpcija pa je ključen proces tudi pri različnih separacijskih tehnikah kot na primer ionska izmenjava.

Študija adsorpcije se lahko lotimo na eksperimentalnem nivoju, tako da izmerimo nekatere termodinamične količine in iz dobro znanih zvez med njimi izračunamo še ostale, ki nas zanimajo. Takšen pristop ima dve slabosti: (*i*) pri večkomponentnih sistemih izmerimo prispevek vseh komponent hkrati in je ponavadi težko določiti prispevke posameznih komponent k določeni količini, (*ii*) ne dobimo informacije o mikrostrukturi našega sistema in kako ta vpliva na izmerjene količine.

Problema se lahko lotimo tudi z drugega vidika. Na osnovi lastnosti gradnikov snovi (v našem primeru so to ioni) in interakcij med njimi poskušamo določiti lastnosti snovi. To storimo tako, da najprej izberemo nek teoretični model, za katerega potem poiščemo ustrezne rešitve. Vendar ima tudi ta slednji, statistično termodinamični, pristop svoje slabosti. Navadno lahko eksaktne enačbe izpeljemo le za zelo enostavne sisteme, ki so bodisi dovolj urejeni, bodisi so interakcije med gradniki zanemarljivo majhne. Pri zapletenejših primerih pa postopamo na drugačen način. Za nek model poiskujemo izpeljati teorijo, tako da uvedemo določene približke ali poenostavitve. Primer takšne teorije so replika Ornstein–

Zernike integralske enačbe^a. Če primerjamo tako dobljene rezultate z eksperimentalnimi podatki, naletimo na težavo, ker je neujemanje lahko posledica slabega modela ali pa približkov, ki smo jih uvedli. Za nek primer pa lahko dobimo tudi dobro ujemanje, ko se napaki na račun modela in na račun približkov izničita in mislimo, da teorija dobro deluje, v resnici pa sta tako teorija kot model napačna. Ostane nam še ena možnost, da najdemo točno rešitev za določen model. To lahko storimo z računalniškimi simulacijami. Če je ujemanje rezultatov simulacije z eksperimentom dobro, to pomeni, da smo izbrali pravi model za opis našega sistema. S simulacijami lahko preverimo tako ustreznost modela kot tudi pravilnost približnih teorij, uporabne pa so tudi, kadar so kakšne količine eksperimentalno nedoločljive oz. težko določljive.

2.2 Statistično termodinamičen opis adsorpcije

Pri opisu adsorpcije s pomočjo statistične mehanike nas zanimajo mikroskopska stanja, ki jih naš sistem lahko doseže pri nekih pogojih opazovanja. Prvi postulat statistične mehanike [2] (enačba (2.1)) nam pove, da je statistično povprečje neke količine po vseh stanjih, ki jih sistem lahko doseže, enako časovnemu povprečju te količine:

$$\langle O \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau O(t) dt = \sum_j P(j) O(j), \quad (2.1)$$

kjer je O količina, katere povprečje računamo, $P(j)$ pa verjetnost, da se sistem nahaja v stanju j . Če hočemo izračunati merljivo količino, moramo torej izračunati njeno statistično povprečje. Kvantno-mehanični pristop pri takšnem problemu odpade, saj vemo, da Schrödingerjeva enačba ni rešljiva za sistem z več kot dvema delcema. Problema se je tako potrebno lotiti na klasičnem nivoju, pri tem pa si pomagamo s klasično statistično mehaniko.

Celotno energijo sistema lahko zapišemo kot vsoto kinetičnega (K) in potencialnega (U) prispevka:

$$\begin{aligned} H(\vec{p}, \vec{r}) &= K(\vec{p}) + U(\vec{r}), \\ K(\vec{p}) &= \frac{1}{2m}(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2 + \dots + p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2 + \dots + p_{x_N}^2 + p_{y_N}^2 + p_{z_N}^2), \\ U(\vec{r}) &= U(x_1, y_1, z_1, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots, x_N, y_N, z_N). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Pri čemer \vec{r} vebuje koordinate vseh delcev, \vec{p} pa gibalne količine vseh delcev. Klasično kanonično statistično vsoto izračunamo na sledeč način [2]:

$$Q_{klas} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{H(\vec{p}, \vec{r})}{k_B T}} d\vec{r} d\vec{p}. \quad (2.3)$$

^anadalje bomo te enačbe imenovali ROZ enačbe

Če izvršimo integracijo v enačbi (2.3), dobimo za statistično vsoto

$$Q_{klas} = \frac{Z_N}{N! \Lambda^{3N}}, \quad (2.4)$$

kjer je Z_N klasični konfiguracijski integral,

$$Z_N = \int_V e^{-\frac{U(\vec{r})}{k_B T}} d\vec{r}, \quad (2.5)$$

N število delcev in Λ termalna de Broglie-jeva valovna dolžina. Klasični konfiguracijski integral nam omogoča računanje presežnih količin, torej tistih, ki so posledica sil med delci. Iz kinetičnega dela energije pa dobimo idealne prispevke k termodinamičnim količinam. Ponavadi nas zanimajo predvsem presežni (konfiguracijski) prispevki, saj so idealni prispevki znani. Povprečje presežne količine izračunamo s sledečim izrazom:

$$\langle O^{ex} \rangle = \frac{\int O(\vec{r}) e^{-\frac{U(\vec{r})}{k_B T}} d\vec{r}}{Q_{klas}}. \quad (2.6)$$

Pri obravnavi adsorpcije ima konfiguracijski del energije tri prispevke. Sešteti moramo energijo med delci adsorbenta, med delci adsorbata in interakcijsko energijo med delci adsorbenta in adsorbata [3]:

$$H^c = H_{00}^c(r_0) + H_{11}^c(r_1) + H_{01}^c(r_0, r_1), \quad (2.7)$$

kjer subskript 0 označuje delce adsorbenta, subskript 1 pa delce adsorbata. Statistično povprečje neke količine moramo sedaj računati z dvojnim povprečjem, kjer naprej povprečimo po vseh možnih konfiguracijah adsorbata pri neki razporeditvi adsorbenta, nato pa moramo vse to povprečiti še po vseh možnih razporeditvah adsorbenta. Povprečje presežne količine lahko zapišemo takole:

$$\langle O^{ex} \rangle = \frac{\int e^{-\beta H_{00}} \left(\frac{\int O(\vec{r}_0, \vec{r}_1) e^{-\beta(H_{11} + H_{01})} d\vec{r}_1}{\int e^{-\beta(H_{11} + H_{01})} d\vec{r}_1} \right) d\vec{r}_0}{\int e^{-\beta H_{00}} d\vec{r}_0}, \quad (2.8)$$

kjer je $\beta = 1/k_B T$. Izračun povprečij z enačbo (2.8) je zelo zahteven, ponavadi si pomagamo s poenostavitvami oz. z različnimi matematičnimi triki (replika trik [3]). Povprečja pa lahko računamo tudi z računalniškimi simulacijami.

2.3 Metoda Monte Carlo

Za simulacije kemijskih sistemov sta najbolj pogosto v uporabi dve metodi, metoda Monte Carlo^b in molekulska dinamika. Pri svojem delu smo se omejili na uporabo metode

^boznačevali jo bomo s kratico MC

Monte Carlo. Metoda Monte Carlo je dobila ime po mestu na Azurni obali, ki je poznano po igralnicah in kockanju, ravno to slednje pa je glavna značilnost te metode, saj pri takšni vrsti simulacije tvorimo veliko naključnih števil–kockamo. Metodo je ob koncu druge svetovne vojne razvil Metropolis s sodelavci v laboratorijih v Los Alamosu. Od tistega časa je doživela ogromno število aplikacij na veliko znanstvenih področjih in je ena najpomembnejših simulacijskih tehnik še danes.

Metropolisova izpeljanka te metode se opira na lastnost sistemov, ki jo poznamo iz statistične mehanike, da so stanja z nižjo energijo bolj verjetna in tako več prispevajo k statističnemu povprečju. Tako pri simulaciji sistem vodimo po Markovski verigi stanj, tako da gre le–ta skozi stanja, ki so bolj verjetna in veliko doprinesejo k povprečju. Ker zanemarimo visokoenergetska stanja, v katerih se sistem praktično ne nahaja, se tako veliko hitreje približamo k dejanskemu povprečju in dosežemo ravnotežje.

Simulacijo lahko izvajamo pri različnih pogojih oz. v različnih ansamblih. Pri našem delu smo izvajali dve vrsti simulacije, kanonično in velekanonično simulacijo.

2.3.1 Kanonična simulacija

Simulacija v kanoničnem ansamblu^c poteka pri konstantnem številu delcev N , pri konstantni temperaturi T in konstantni prostornini V . Ker je število delcev v sistemu konstantno, ni prehajanja delcev v sistem in iz njega, torej je sistem zaprt. V takšnem ansamblu povprečja računamo po enačbi (2.6). Pri tem moramo za vsako stanje izračunati potencialno energijo sistema N delcev, ki jo lahko v splošnem zapišemo [4]:

$$U(\vec{r}) = \sum_{ij} u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{ijk} v(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (2.9)$$

kjer predstavljajo u –ti členi parske interakcije, v –ti členi interakcije treh delcev itd. Ponavadi se omejimo samo na približek parskih interakcij in člene interakcij več delcev v enačbi (2.9) zanemarimo, tako dobimo:

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N U_{ij}(\vec{r}_{ij}), \quad (2.10)$$

kjer je \vec{r}_{ij} vektor med i –tim in j –tim delcem, U_{ij} pa je potencialna energija med njima. Če bi povprečja zares računali po enačbi (2.6), bi naključno izbirali stanja v katerih se sistem nahaja in pri takšni naključni izbiri bi bilo veliko stanj takšnih, ki bi imela visoko energijo in tako ne bi veliko prispevala k povprečju. To bi pomenilo, da bi računali z veliko stanji, kar bi podaljšalo naše računanje. Temu se lahko izognemo tako, da uporabimo Metropolisovo izpeljanko metode Monte Carlo. Pri tej metodi tvorimo Markovsko verigo stanj, kjer je novo stanje odvisno zgolj od prejšnjega stanja, v katerem se je sistem nahajal, ne pa od

^ctakšno simulacijo bomo označevali s kratico CMC (“canonical Monte Carlo simulation ”)

ostalnih stanj. Stanja izbiramo z Boltzmannovo verjetnostjo. Prehod iz stanja k v stanje l je določen s prehodno verjetnostjo P_{kl} . Razmerje med verjetnostjo prehoda iz k v l in verjetnostjo prehoda iz l v k je podano kot:

$$f_{k \rightarrow l} = \frac{P_{kl}}{P_{lk}} = e^{-\beta(U_l - U_k)}. \quad (2.11)$$

Ker vemo, da verjetnost ne more biti večja od 1, dejansko verjetnost za prehod sistema iz stanja k v stanje l zapišemo kot [5]:

$$f_{k \rightarrow l} = \min \left(1, e^{-\beta(U_l - U_k)} \right). \quad (2.12)$$

Simulacijo začnemo tako, da naključno razporedimo delce v navidezno škatlo in izračunamo potencial med vsemi pari delcev po enačbi (2.10). Nato en delec naključno premaknemo in izračunamo presežno energijo novega stanja. Če je nova energija nižja od predhodne, potem novo stanje takoj sprejmemo, v nasprotnem primeru pa izračunamo $f_{k \rightarrow l}$ po enačbi (2.12). Sedaj tvorimo naključno število $\xi \in [0,1]$ in ga primerjamo z $f_{k \rightarrow l}$, če je $f_{k \rightarrow l} > \xi$, potem je novo stanje sprejeto, v nasprotnem primeru pa ohranimo predhodno stanje. Tako zagotovimo, da gre sistem skozi stanja, ki imajo dovolj nizko energijo, da v zadostni meri prispevajo k povprečju, hkrati pa so mu v končnem številu korakov dostopna vsa stanja. Ker so tako izbrana stanja že tehtana z Boltzmannovo verjetnostjo, povprečje neke količine računamo na sledeč način [4]:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n O(k), \quad (2.13)$$

kjer k teče po stanjih kot si sledijo v Markovski verigi. Seveda nam vsa povprečja, ki jih izračunamo na ta način, podajo presežne količine (računali smo zgolj s potencialnim delom energije, ki je posledica interakcij med delci). Potrebno je paziti tudi, da je veriga stanj dovolj dolga, torej da pridejo v poštev vsa stanja, ki pomembno doprinesejo k povprečju, kajti samo tako je lahko statistično povprečje enako časovnemu, ki ga dobimo pri eksperimentu.

2.3.2 Velekanonična simulacija

Pri velekanonični simulaciji^d držimo konstantno temperaturo T , konstantno prostornino V in konstanten kemijski potencial μ . Ta metoda je zelo primerna za študij adsorpcije, saj je omogočen prost prehod delcev v sistem in iz njega (sistem je odprt). Kot rezultat takšne simulacije dobimo povprečno število adsorbiranih delcev, torej količino, ki nas pri adsorpciji najbolj zanima.

Velekanonično simulacijo izvajamo v dveh korakih. V enem koraku skušamo nek delec premakniti, v drugem koraku pa poskušamo dodajati ali odvzemati delce.

^dtakšno simulacijo bomo označevali s kratico GCMC ("grand canonical Monte Carlo simulation")

Premikanje delcev

Premikanje delcev poteka na enak način kot pri kanonični simulaciji. Naključno izberemo nek delec in ga poskušamo premakniti. Premik delca sprejmemo ali zavrnamo v skladu s prehodno verjetnostjo, ki jo izračunamo po enačbi (2.12).

Dodajanje ali odvzemanje delcev

Poskus dodajanja in poskus odvzemanja delcev moramo opraviti z enako verjetnostjo za dodajanje in odvzemanje. V tem koraku se najprej naključno odločimo ali bomo delce poskušali dodati ali odvzeti. Ker imamo v našem primeru opravka z nabitimi delci (ioni), moramo paziti, da ohranimo elektronevtralnost naše raztopine. Vedno moramo dodati ali odvzeti ν^e ionov, tako da je naboj kationov nasprotno enak naboju anionov. Ione, ki jih odvezamo izbiramo naključno, prav tako pa dodane ione vnesemo na naključno izbrano mesto v sistemu. Razmerje med verjetnostjo prehoda iz stanja k v l in verjetnostjo prehoda iz l v k izračunamo na sledeč način [6]:

$$\frac{P_{kl}}{P_{lk}} = \frac{N_k^+!N_k^-!}{N_l^+!N_l^-!} e^{B-\beta(U_l-U_k)}, \quad (2.14)$$

kjer parameter B določa kemijski potencial μ pri konstantni temperaturi in volumnu in ga izračunamo po naslednjem izrazu:

$$B = \beta(\mu - \mu_{idealni}) + \ln N^{\nu_+} N^{\nu_-}. \quad (2.15)$$

Presežni kemijski potencial ($\mu_{ex} = \mu - \mu_{idealni}$) v zgornji enačbi lahko izrazimo s srednjim ionskim aktivnostnim koeficientom:

$$\beta(\mu - \mu_{idealni}) = \nu \ln \gamma_{\pm}. \quad (2.16)$$

Tako lahko sedaj napišemo verjetnosti za uspešnost dodajanja in odvzemanja delcev:

$$\begin{aligned} f_{k \rightarrow l} &= \min(1, P_{kl}/P_{lk}) && \text{za dodajanje,} \\ f_{l \rightarrow k} &= \min(1, P_{lk}/P_{kl}) && \text{za odvzemanje.} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Stanje k ima več delcev, stanje l pa manj delcev, torej je $N_l^+ = N_k^+ + \nu_+$ in $N_l^- = N_k^- + \nu_-$.

Za izvajanje GCMC simulacije potrebujemo parameter B , ki je, kot smo že omenili, povezan s kemijskim potencialom adsorbirane raztopine. Ko se vzpostavi ravnotežje, sta kemijska potenciala adsorbirane raztopine μ^1 in raztopine ravnotežnega elektrolita μ^{bulk}

^e ν je število ionov v elektrolitu $A_{\nu_+}C_{\nu_-}$

enaka^f. Enaki sta tudi srednji aktivnosti ravnotežnega in adsorbiranega elektrolita:

$$a_{\pm}^1 = a_{\pm}^{bulk}. \quad (2.18)$$

Srednjo aktivnost lahko zapišemo kot:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} c (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}, \quad (2.19)$$

kjer je γ_{\pm} srednji aktivnostni koeficient in c koncentracija raztopine elektrolita. Iz enačb (2.15), (2.16), (2.18) in (2.19) lahko izpeljemo enačbo, po kateri lahko določimo parameter B :

$$B = \nu \ln \left(a_{\pm}^{bulk} N_A V (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \right), \quad (2.20)$$

kjer je N_A Avogadrova konstanta in V prostornina simulacijske celice. Za določitev parametra B potrebujemo srednjo aktivnost ravnotežnega elektrolita, ki jo lahko določimo z GCMC simulacijo ravnotežnega elektrolita ali pa z drugo teoretično metodo. V našem primeru smo se odločili za slednje in srednjo aktivnost določili z “Hypernetted chain” – HNC teorijo [7].

2.3.3 Periodični robni pogoji in metoda najbližje slike

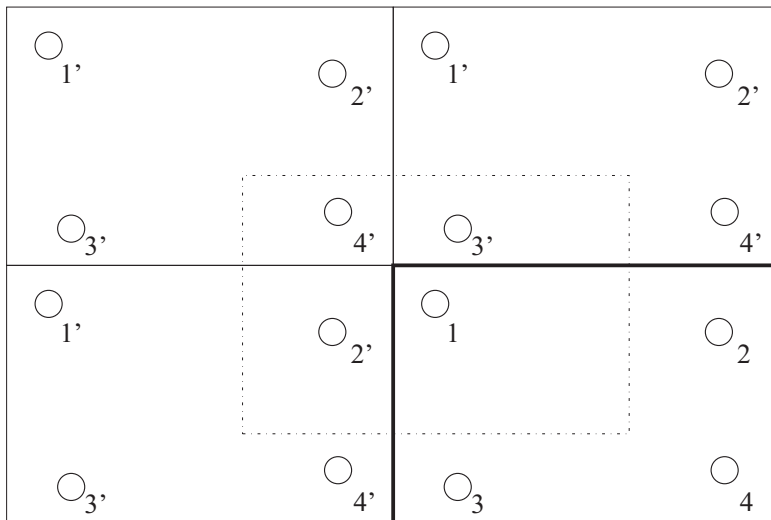
Pri eksperimentu ponavadi delamo s količino snovi reda velikosti enega mola. Vemo, da je v enem molu približno $6 \cdot 10^{23}$ delcev, kar je mnogo preveč, da bi lahko njihove koordinate zapisali v računalniški spomin, kaj šele, da bi računali z njimi. Simulacije tako ponavadi izvajamo s 100 do nekaj 1000 delci. Simulacijsko celico moramo neskončnokrat preslikati (pri tem dobimo trodimenzionalno rešetko identičnih simulacijskih celic), da se približamo eksperimentalnim pogojem z velikim številom delcev in ustvarimo periodične robne pogoje, tako da v sistemu ni anizotropnosti. Sedaj imamo simulacijsko celico in okoli nje neskončno njenih ponovitev s slikami delcev, ki jih vsebuje prvotna celica. Pri računanju potenciala postopamo tako, da izračunamo interakcije nekega delca z ostalimi delci v škatli oziroma z njihovimi najbližjimi slikami^g [8]. V resnici pri računanju interakcij vedno premaknemo izhodišče koordinatnega sistema v delec, katerega interakcije računamo (slika 2.1). MI metoda je učinkovita le pri dovolj kratkosežnih interakcijah, takrat, ko so interakcije z delci izven celice že zanemarljivo majhne. Pri daljnosežnih interakcijah pa je potrebno uporabiti druge metode, naprimer Ewaldovo sumacijsko tehniko [8]. Pri našem delu smo uporabljali MI metodo, saj se rezultati Ewaldove in MI metode za 1:1 elektrolit dovolj dobro ujema [6].

2.3.4 Naključna števila

Metoda Monte Carlo temelji na izbiranju naključnih stanj. To v praksi pomeni, da moramo tekom simulacije v računalniku “proizvesti” veliko naključnih števil. Ker pravih

^fkoličine, ki se nanašajo na ravnotežno raztopino bomo označevali s superskriptom *bulk*, količine, ki se nanašajo na adsorbirano raztopino pa s superskriptom 1

^gmetodo najbližje slike bomo označevali s kratico MI (“minimum image approximation“)



Slika 2.1: Shematski prikaz metode najbližje slike. Pri računanju interakcij nekega delca (na sliki je to delec z oznako 1), se vedno premaknemo v izhodišče tega delca in upoštevamo samo njemu najbližje slike ostalih delcev.

naključnih števil v računalniku ni, se moramo zadovoljiti s psevdo-naključnimi števili, ki jih dobimo z generatorji takšnih števil [8, 9]. Generatorji, ki jih uporabljamo pri simulacijah, morajo zadostiti vsaj dvema pogojema: (i) imeti morajo zadosti dolgo sekvenco brez ponovitve in (ii) tvoriti morajo števila, ki so enakomerno porazdeljena na nekem intervalu (ponavadi med 0 in 1). Pri našem delu smo uporabljali generator iz knjige numeričnih receptov [10], ki je uspešno zadostil obema prej omenjenima pogojema.

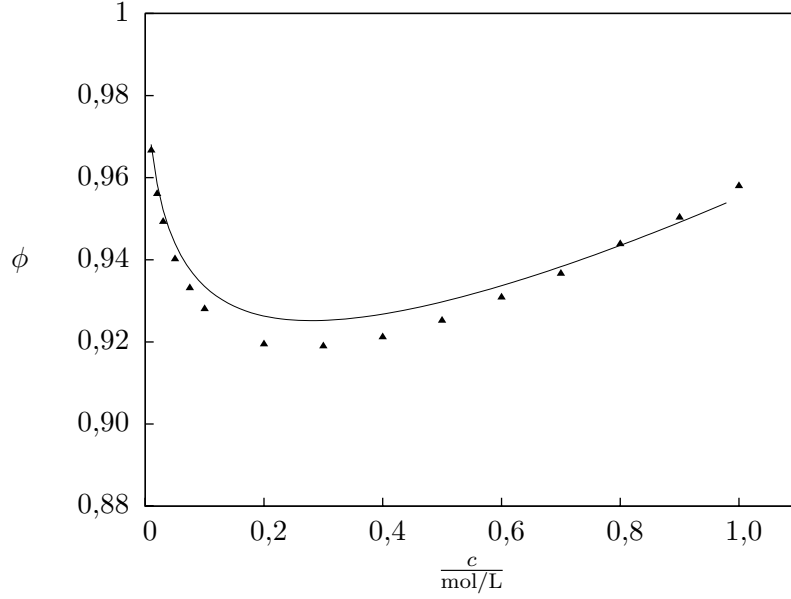
2.4 Model

Model, ki smo ga uporabljali pri simulacijah, je sestavljen iz dveh podsistemov, prvi je adsorbent, drugi pa adsorbat. Adsorbat je v našem primeru mešanica dveh elektrolitov, ki se uravnoteži v prisotnosti adsorbenta. Pri tem adsorbat ne vpliva na strukturo adsorbenta. Tako za adsorbent kot za adsorbirano raztopino smo uporabili primitivni model elektrolita [11]. Primitivni model obravnava ione kot toge kroglice z nabojem v središčih, topilo pa kot dielektrično zvezno snov^h. Takšen model se v veliko primerih zelo dobro približa dejanskemu stanju (slika 2.2). Nadalje bomo za adsorbent uporabljali superskript 0, za adsorbirano raztopino pa superskript 1.

Adsorpcijo smo študirali za primer dveh različnih modelov adsorbenta.

V prvem primeru smo delce adsorbenta modelirali kot toge kroglice z nabojem v središčih. Naboj kroglic je bil takšen, da je bil sistem navzven elektronevtralen, torej je imela polovica delcev naboj $z_+^0 e_0$ ⁱ, polovica pa $z_-^0 e_0$, v našem primeru je bil $z_+^0 = -z_-^0 = 1$. Premer delcev

^htemu pravimo McMillan–Mayerjev nivo opisa
ⁱ e_0 predstavlja osnovni naboj $1,602176 \cdot 10^{-19}$ As



Slika 2.2: Osmozni koeficient v odvisnosti od množinske koncentracije za vodno raztopino NaCl. Črta prikazuje osmozne koeficiente izračunane s Pitzerjevo enačbo (eksperiment), simboli (▲) pa predstavljajo izračun MC simulacije, kjer je $\sigma_{\text{Na}^+} = 3,8 \text{ \AA}$ in $\sigma_{\text{Cl}^-} = 3,0 \text{ \AA}$ [11].

je bil enak za negativno in pozitivno nabite delce $\sigma_+^0 = \sigma_-^0 = 4,25 \text{ \AA}$. Adsorbent smo tvorili tako, da smo po uravnoveženju raztopine elektrolita pri temperaturi T_0 zamrznili koordinate ionov. Tako smo dobili porozen elektronevtralen adsorbent z nabitimi delci^k.

V drugem primeru smo postopali podobno kot v prvem. Razlika je bila zgolj v tem, da smo pri drugem modelu uporabili kroglice brez naboja. Ponovno smo po uravnoveženju zamrznili koordinate delcev in tako dobili porozen adsorbent brez naboja^l ($z_+^0 = z_-^0 = 0$). Velikost delcev je bila $\sigma^0 = 4,25 \text{ \AA}$.

Parski potencial med dvema ionoma adsorbenta zapišemo na sledeč način [12]:

$$\beta_0 U_{ij}^{00}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{ij}^{00} = \frac{\sigma_i^0 + \sigma_j^0}{2} \\ \frac{\lambda_{B,0} z_i^0 z_j^0}{r} & r \geq \sigma_{ij}^{00} = \frac{\sigma_i^0 + \sigma_j^0}{2}, \end{cases} \quad (2.21)$$

kjer je $\beta_0 = 1/k_B T_0$, σ_i je premer i -tega iona, r razdalja med ionoma in

$$\lambda_{B,0} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r^0 k_B T_0}. \quad (2.22)$$

λ_B je Bjerrumova dolžina, $\epsilon_0\epsilon_r$ pa dielektrična konstanta medija, v katerem so ioni, v našem primeru je to voda.

^j1 $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$

^ktakšen adsorbent bomo označevali z imenom adsorbent z naboji

^ltakšen adsorbent bomo označevali z imenom nenabit adsorbent

Model adsorbata je podoben modelu adsorbenta. Vzeli smo mešanico $+1 : -1$ elektrolitov s skupnim anionom in ione modelirali kot toge kroglice z nabojem v središčih. Pri tem je bil naboj kationov $z_+^1 e_0$ in naboj anionov $z_-^1 e_0$ ($z_+^1 = -z_-^1 = 1$). Velikosti ionov smo vzeli takšne, da so najbolj ustrezale vodni mešanici HCl in NaCl [13]: $\sigma_{\text{H}_3\text{O}^+}^1 = 5,04 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{Na}^+}^1 = 3,87 \text{ \AA}$ in $\sigma_{\text{Cl}^-}^1 = 3,62 \text{ \AA}$. V takšnem sistemu imamo dve vrsti interakcij, interakcije med delci adsorbata, ki jih opišemo s potencialom [12]:

$$\beta_1 U_{ij}^{11}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{ij}^{11} = \frac{\sigma_i^1 + \sigma_j^1}{2} \\ \frac{\lambda_{B,1} z_i^1 z_j^1}{r} & r \geq \sigma_{ij}^{11} = \frac{\sigma_i^1 + \sigma_j^1}{2} \end{cases} \quad (2.23)$$

in interakcije med adsorbatom in adsorbentom:

$$\beta_1 U_{ij}^{10}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{ij}^{10} = \frac{\sigma_i^1 + \sigma_j^0}{2} \\ \frac{\lambda_{B,1} z_i^1 z_j^0}{r} & r \geq \sigma_{ij}^{10} = \frac{\sigma_i^1 + \sigma_j^0}{2}, \end{cases} \quad (2.24)$$

kjer je $\beta_1 = 1/k_B T_1$ in

$$\lambda_{B,1} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r^1 k_B T_1}. \quad (2.25)$$

V splošnem sta lahko temperaturi T_0 in T_1 različni, prav tako pa sta lahko različna tudi ϵ_r^0 in ϵ_r^1 . Pri našem delu smo vzeli $T_0 = T_1 = 298 \text{ K}$, kar je za vodne raztopine ustrezalo $\lambda_{B,0} = \lambda_{B,1} = \lambda_B = 7,14 \text{ \AA}$.

2.5 Separacijski faktor in izključitveni koeficient

Selektivnost adsorpcije igra ključno vlogo pri različnih procesih. Zaradi različne adsorpcije je razmerje med dvema ionoma, ki tekmujeta v tem procesu, v adsorbentu različno od razmerja v ravnotežni raztopini. Ena vrsta ionov se preferenčno adsorbira na adsorbent. Eden izmed načinov za določanje selektivnosti je separacijski faktor α_B^A , ki je definiran na sledeč način [14]:

$$\alpha_B^A = \frac{c_A^{in} c_B^{out}}{c_B^{in} c_A^{out}}, \quad (2.26)$$

kjer sta A in B iona, katerih adsorpcijo opazujemo, c^{in} označuje koncentracijo iona v adsorbentu in c^{out} označuje koncentracijo iona v zunanji ravnotežni raztopini.

Pri adsorpciji elektrolitov pogosto pride do izključitve elektrolita iz adsorbenta. To pomeni, da je koncentracija elektrolita v adsorbentu manjša od koncentracije zunanjega elektrolita. Količina, s katero lahko opazujemo takšno izključevanje, se imenuje Donnanov izključitveni koeficient. Definiran je na sledeč način [15]:

$$\Gamma_A = \frac{c_A^{out} - c_A^{in}}{c_A^{out}}. \quad (2.27)$$

Izključitveni koeficient nam v bistvu pove, kolikšen delež elektrolita je izključen iz adsorbenta glede na zunanjo raztopino. Če pride do sorpcije, je izključitveni koeficient negativen, pri izključitvi pa je pozitiven.

2.6 Parske porazdelitvene funkcije

Pomembne informacije, ki jo dobimo iz MC simulacije, so parske porazdelitvene funkcije^m. Iz oblike teh funkcij izvemo, kakšna je mikrostruktura našega sistema. Vpogled v mikrostrukturo sistema nam pomaga razložiti nekatere termodinamične lastnosti le-tega.

Če se postavimo v središče nekega delca, lahko vidimo, da interakcije tega delca z ostalimi vplivajo na to, kako bodo ostali delci v povprečju porazdeljeni okoli centralnega delca. Daljnosežnost motnje, ki jo centralni delec povzroča, je odvisna od tega, kako daleč seže potencial centralnega delca. Parska porazdelitvena funkcija je definirana na sledeč način [4]:

$$g_{ij} = \frac{\rho_{ij}(r)}{\rho_j}, \quad (2.28)$$

kjer je $\rho_{ij}(r)$ lokalna številčna koncentracija delcev j na razdalji r od centralnega delca i , ρ_j pa povprečna številčna koncentracija delcev j . Vse parske porazdelitvene funkcije imajo dve lastnosti:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g_{ij}(r) = 1 \quad \text{in} \quad \lim_{r \rightarrow 0} g_{ij}(r) = 0, \quad (2.29)$$

prva je posledica tega, da potencial nekega delca ne seže neskončno daleč in tako delec nima vpliva na strukturo sistema daleč od svojega centra, druga limita pa je posledica “trdote delca”, kajti noben delec ne more biti v središču nekega drugega delca.

^muporablja se tudi izraz radialne porazdelitvene funkcije

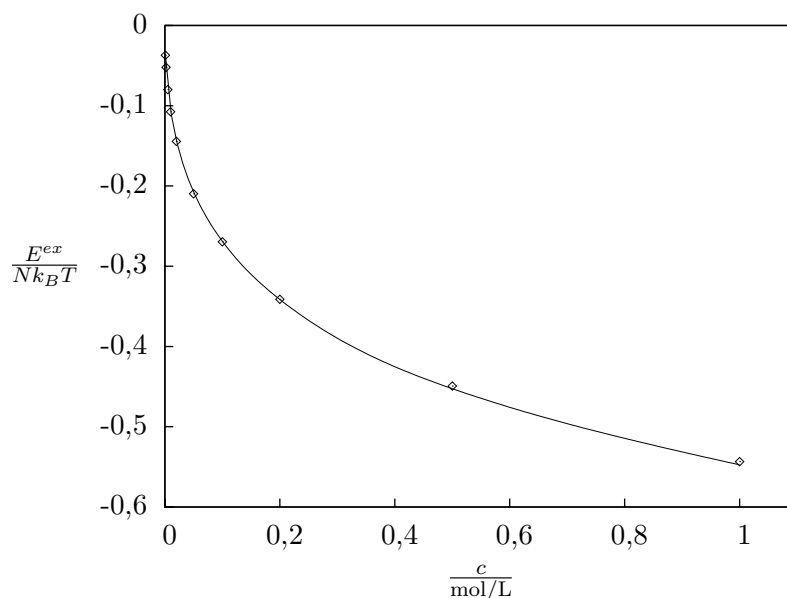
Poglavje 3

Računalniški eksperiment

Računalniški eksperimenti so potekali tako, kot smo opisali v poglavju Osnove. Računalniške programe za simulacijo smo napisali v programskem jeziku *FORTRAN*, pri pisanju računalniške kode smo si pomagali z literaturo [8, 16].

3.1 Kanonična MC simulacija – priprava adsorbenta

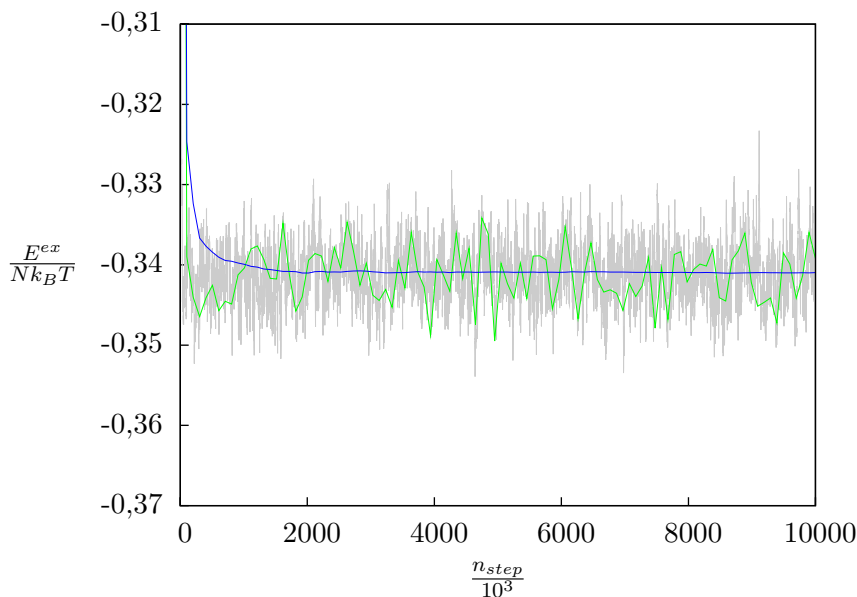
Za pripravo adsorbenta smo uporabili CMC simulacijo. Pravilnost delovanja našega CMC programa smo preverili tako, da smo rezultate primerjali z rezultati OZ–HNC teorije (slika 3.1).



Slika 3.1: Presežna energija na delec v enotah $k_B T$ v odvisnosti od koncentracije elektrolita. Črta prikazuje rezultate OZ–HNC teorije, simboli pa rezultate CMC simulacije.

3.1.1 Adsorbent z naboji

Model asorbenta z naboji je opisan v poglavju Osnove. Pripravili smo adsorbente s koncentracijami elektrolita $c_+^0 = c_-^0 = c_0 = 0,2 \text{ M}, 0,425 \text{ M}, 1,0 \text{ M}$ in $5,0 \text{ M}$. V simulacijski škatli smo imeli od 1000 do 10000 delcev (polovica kationov in polovica anionov), odvisno od koncentracije adsorbenta. Potrebno je paziti, da naredimo dovolj CMC korakov pri simulaciji, tako da pridemo do ravnotežja. Na sliki 3.2 vidimo, da se sistem uravnoteži po približno $2 \cdot 10^6$ korakih. Simulacijo adsorbenta smo izvajali v 10^7 korakih in uporabili zadnjo razporeditev delcev za adsorpcijo.



Slika 3.2: Nihanje presežne energije pri CMC simulaciji 0,2 M raztopine elektrolita ($z_+ = -z_- = 1$ in $\sigma_+ = \sigma_- = 4,25 \text{ \AA}$). Modra črta prikazuje povprečno energijo v odvisnosti od števila korakov, zelena črta pa prikazuje nihanje energije.

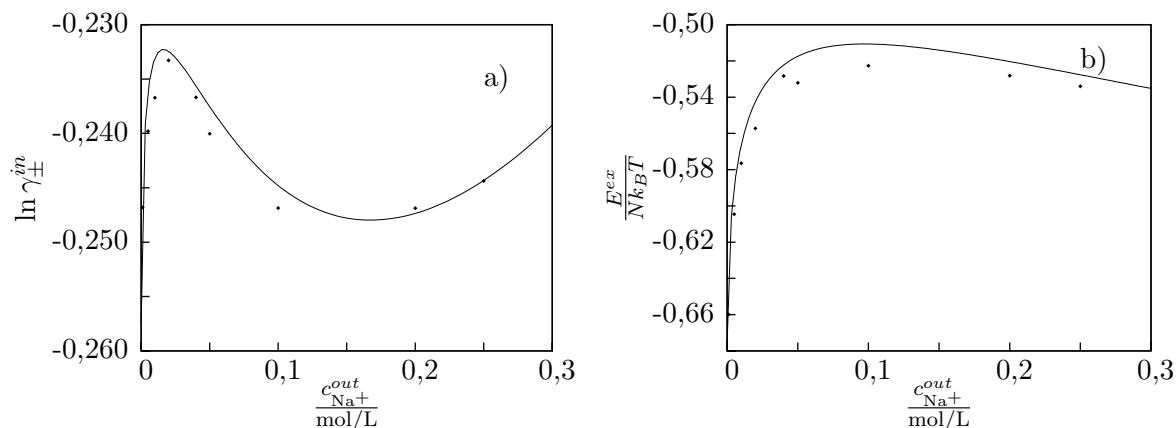
3.1.2 Nenabit adsorbent

Model nenabitega adsorbenta je enak kot model adsorbenta z naboji, le da so pri slednjem delci nabiti. Simulacije smo izvajali s 1000 do 10000 delci, odvisno od koncentracije. Zaradi primerjave smo si izbrali enake številčne koncentracije delcev kot pri adsorbentu z nabojem^a. Koncentracije adsorbentov smo zaradi primerjave, tudi enako označili $c_0 = 0,2 \text{ M}, 0,425 \text{ M}$ in $1,0 \text{ M}$, čeprav so le-te, ker imamo zgolj eno vrsto delcev, v bistvu dvakrat večje. Tako kot v prejšnjem primeru smo tudi tukaj uporabili konfiguracijo adsorbenta po 10^7 korakih CMC simulacije.

^akoncentracije smo izbrali tako, da je bilo za isto koncentracijo št. anionov + št. kationov = št. nenabitih delcev

3.2 Velekanonična MC simulacija – adsorpcija

Ko smo imeli pripravljen adsorbent, smo se lahko lotili pisanja programa za velekanonično MC simulacijo. Potrebno je bilo napisati GCMC program za adsorpcijo dvokomponentne mešanice elektrolitov. Delovanje programa smo preverili tako, da smo simulirali mešanico dveh enakih elektrolitov (NaCl + NaCl) in rezultate primerjali z rezultati ROZ–HNC enačb za adsorpcijo enokomponentne raztopine NaCl [17]. Primerjava GCMC simulacije in ROZ–HNC teorije za adsorpcijo raztopine NaCl ($\sigma_{\text{Na}^+}^1 = \sigma_{\text{Cl}^-}^1 = 4,25 \text{ \AA}$) v 0,2 M adsorbentu z naboji ($\sigma_+^0 = \sigma_-^0 = 4,25 \text{ \AA}$, $z_+^0 = -z_-^0 = 1$) je prikazana na sliki 3.3. Ujemanje teorije in



Slika 3.3: Primerjava ROZ–HNC teorije in GCMC simulacije. Črte prikazujejo rezultate ROZ–HNC teorije, simboli pa rezultate GCMC simulacije za adsorpcijo NaCl v 0,2 M adsorbentu z nabojem. a) Naravni logaritem srednjega aktivnostnega koeficienta NaCl v adsorbentu v odvisnosti od koncentracije natrijevih ionov v zunanji raztopini; b) presežna energija na delec v $k_B T$ enotah v odvisnosti od koncentracije natrijevih ionov v zunanji raztopini.

simulacije je dovolj dobro, da smo lahko sklepali na pravilno delovanje GCMC programa za adsorpcijo dvokomponentne mešanice elektrolitov.

Model, ki smo ga izbrali za mešanico raztopine NaCl in HCl, je opisan v poglavju Osnove. Potek simulacij adsorpcije je bil enak za oba primera adsorbenta. Adsorpcijo smo izvajali zgolj pri eni konfiguraciji adsorbenta, čeprav iz enačbe (2.8) sledi, da je potrebno povprečja tvoriti po vseh možnih razporeditvah adsorbenta, vendar se v praksi pokaže, da razporeditev delcev adsorbenta bistveno ne vpliva na adsorpcijo [4, 12]. V odvisnosti od ionske moči mešanice zunanjskega elektrolita in od koncentracije adsorbenta se je število adsorbiranih delcev pri simulacijah spreminjalo od 50 do 1500. Za uravnoteženje mešanice v prisotnosti adsorbenta smo naredili 10^6 GCMC korakov, potem pa smo za računanje povprečij naredili še nadaljnjih $2 \cdot 10^7$ GCMC korakov. Simulacije smo izvajali pri različnih ionskih močeh zunanje raztopine:

$$I^{out} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i^{out} z_i^2, \quad (3.1)$$

kjer je c_i^{out} koncentracija i -tega iona v zunanji raztopini in z_i njegov naboj. Ionsko jakost zunanje raztopine smo spreminjali od 0,04 do 0,6 mol/L, spreminjali pa smo tudi razmerje med koncentracijama obeh elektrolitov v zunanji raztopini. Sestavo zunanje raztopine smo definirali z množinskim deležem H_3O^+ iona:

$$X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{out} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^{out}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^{out} + c_{\text{Na}^+}^{out}}, \quad (3.2)$$

prav tako pa smo definirali sestavo adsorbirane raztopine:

$$X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{in} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^{in}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^{in} + c_{\text{Na}^+}^{in}}. \quad (3.3)$$

Poglavje 4

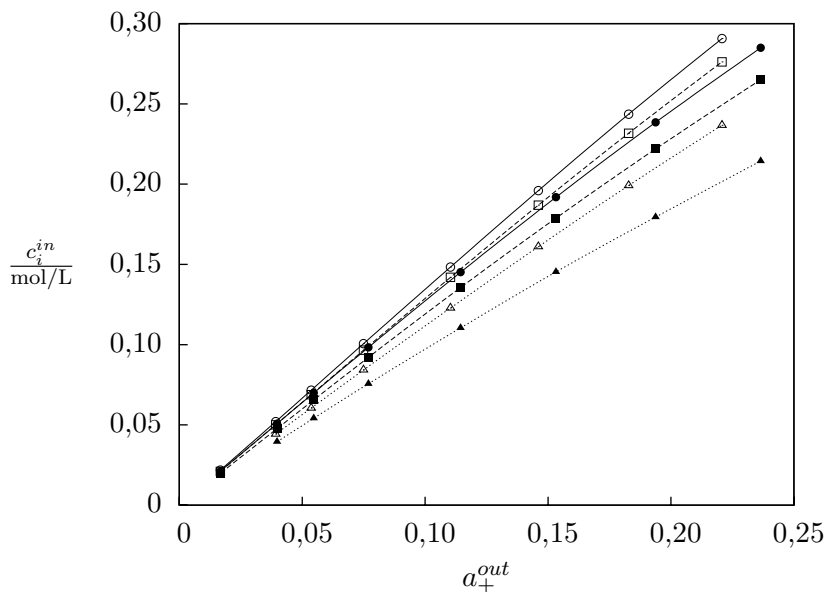
Rezultati in razprava

Na vseh slikah, ki so prikazane v poglavju Rezultati in razprava, so rezultati dobljeni s pomočjo GCMC simulacij prikazani s simboli, medtem ko so črte med simboli zgolj za predstavitev poteka krivulj.

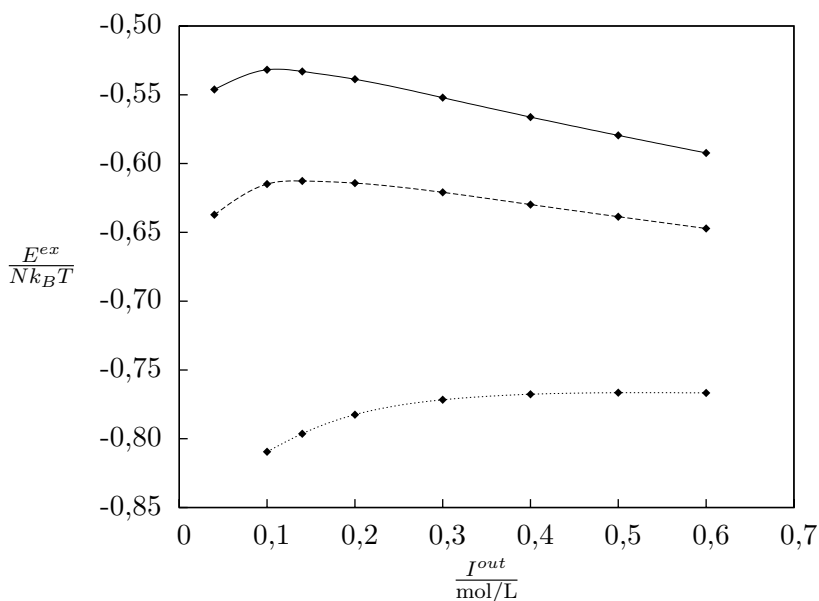
4.1 Adsorpcija v adsorbentu z naboji

Predstavili bomo rezultate za adsorpcijo mešanice elektrolitov HCl in NaCl v adsorbentu z naboji.

Najprej si bomo ogledali adsorpcijske izoterme za oba kationa. Adsorpcijske izoterme so krivulje, ki nam kažejo odvisnost koncentracije kationa v adsorbentu od srednje aktivnosti zunanega elektrolita. Na sliki 4.1 so prikazane izoterme pri konstantni sestavi zunanje raztopine, $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{out}} = 0,5$, za različne koncentracije adsorbenta ($c_0 = 0,2 \text{ M}$ – neprekinjena črta, $c_0 = 0,425 \text{ M}$ – prekinjena črta in $c_0 = 1,0 \text{ M}$ – črta s pikami). Vidimo, da je adsorpcija H_3O^+ iona (polni simboli) v vseh primerih manjša od adsorpcije Na^+ iona (prazni simboli). Zaradi večjega premera H_3O^+ iona se le-ta ne more tako približati delcem adsorbenta kot Na^+ ion. To pomeni, da je med natrijevimi ioni in ioni adsorbenta elektrostatska interakcija večja, kar zniža energijo. Manjši premer pa mu omogoča tudi lažje gibanje v adsorbentu, tako da je efekt izključenega volumna v primeru adsorpcije natrijevega iona manjši. Tako oba efekta, energijski (elektrostatska privlačnost) kot tudi entropijski (izključeni volumen) prispevata k večji adsorpciji natrijevega iona v primerjavi z H_3O^+ ionom. Na sliki 4.1 opazimo tudi, da je adsorpcija za oba iona večja pri nižjih koncentracijah adsorbenta. V tem primeru pa si energijski in entropijski efekt nasprotujeta. Če pogledamo sliko 4.2, vidimo, da je presežna energija na delec nižja pri adsorbentu višje koncentracije, kar pomeni, da je energijsko bolj ugodna adsorpcija v adsorbentu z višjo koncentracijo. Vendar je pri višjih koncentracijah adsorbenta zasedenost prostora večja in s tem večji izključeni volumen, kar pomeni, da je gibanje delcev adsorbata bolj omejeno, kar je entropijsko neugodno. Adsorpcija je pri višjih koncentracijah adsorbenta manjša, iz tega sledi, da je prispevek entropijskega člena večji od prispevka energijskega.



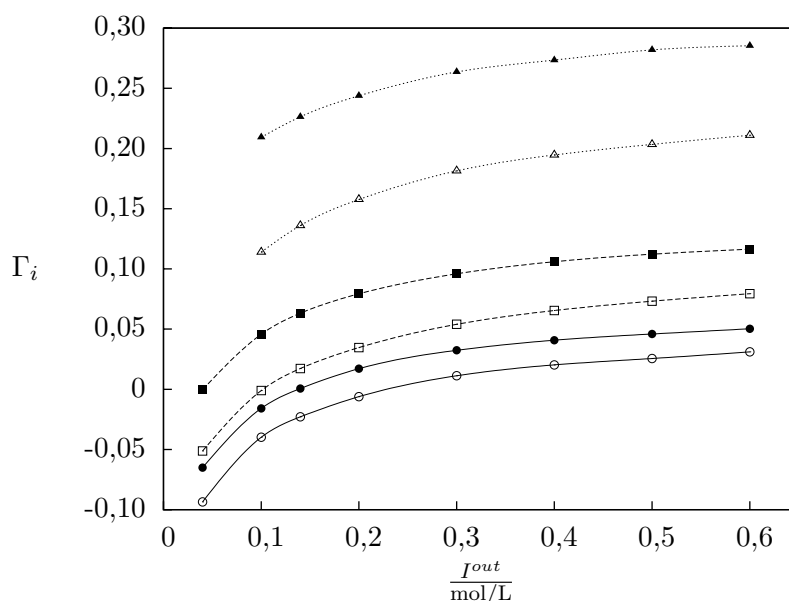
Slika 4.1: Adsorpcijske izoterme za H_3O^+ (polni simboli) in Na^+ (prazni simboli) ione pri $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{out} = 0,5$. Prikazane so krivulje za različne koncentracije adsorbenta, $c_0 = 0,2 \text{ M}$ – neprekinjeni črti, $c_0 = 0,425 \text{ M}$ – prekinjeni črti in $c_0 = 1,0 \text{ M}$ – črti s pikami.



Slika 4.2: Presežna energija na delec v odvisnosti od ionske moči mešanice elektrolita v zunanji raztopini pri konstantnem $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{out} = 0,5$. Prikazane so krivulje za različne koncentracije adsorbenta, $c_0 = 0,2 \text{ M}$ – neprekinjena črta, $c_0 = 0,425 \text{ M}$ – prekinjena črta in $c_0 = 1,0 \text{ M}$ – črta s pikami.

Nadalje si bomo ogledali še Donnanove izključitvene koeficiente za adsorpcijo mešanice elektrolitov v adsorbentu z naboji. Izključitveni koeficienti nam povedo, kako intenzivna je adsorpcija oz. izključitev relativno glede na koncentracijo iona v zunanji raztopini. Na

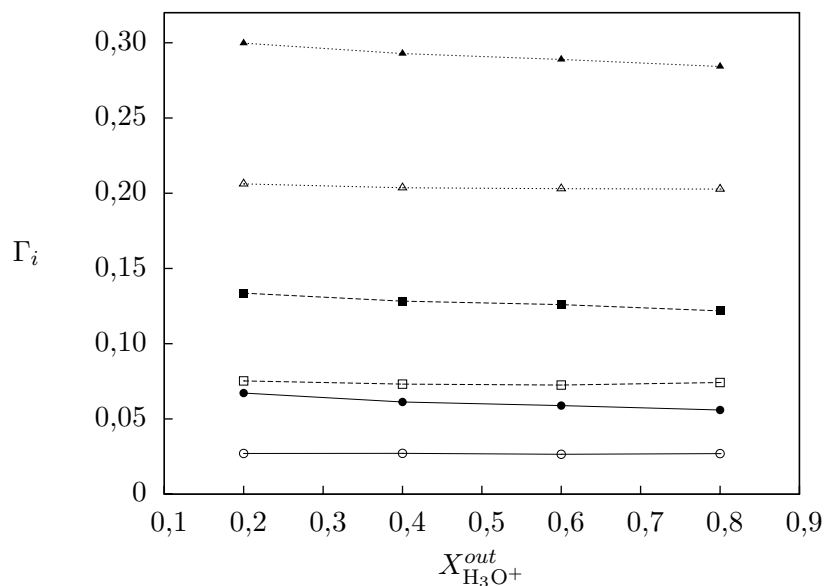
sliki 4.3 so prikazani izključitveni koeficienti kot funkcija ionske moči zunanje raztopine pri stalni sestavi le-te, $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{out}} = 0,5$. Rezultati so podani za oba kationa v adsorbentih z različno koncentracijo, c_0 . Kot smo že prej opazili, lahko tudi tukaj vidimo, da pride v vseh



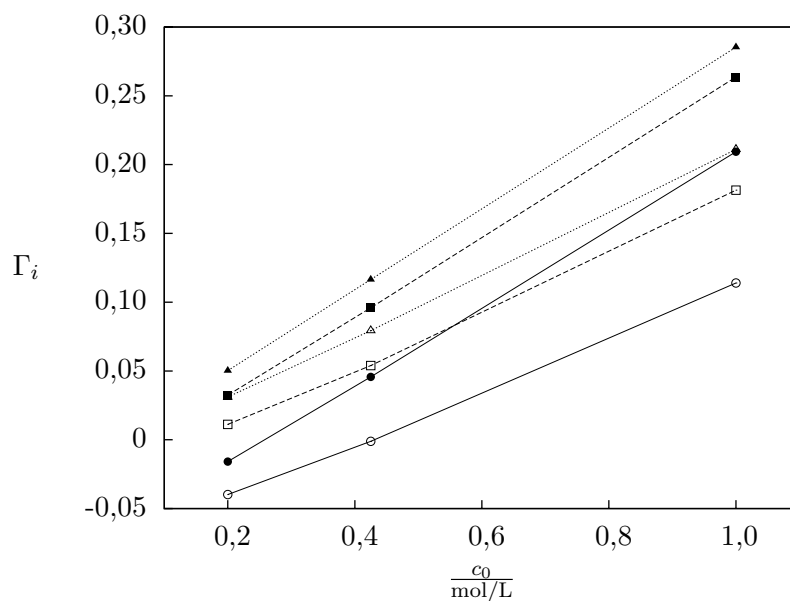
Slika 4.3: Donnanov izključitveni koeficient kot funkcija ionske moči raztopine zunanega elektrolita pri stalni sestavi le-te, $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{out}} = 0,5$. $c_0 = 0,2$ M – neprekinjena črta, $c_0 = 0,425$ M – prekinjena črta in $c_0 = 1,0$ M – črta s pikami. Polni simboli predstavljajo koeficiente H_3O^+ ionov, prazni pa Na^+ ionov.

primerih do preferenčne adsorpcije Na^+ iona v primerjavi s H_3O^+ ionom, iz razlogov, ki smo jih že omenili. Vidimo pa lahko tudi, da je izključitveni koeficient pri nizkih koncentracijah adsorbenta in pri nizkih ionskih močeh zunanje raztopine negativen. To pomeni, da pri teh pogojih pride do sorpcije elektrolita v adsorbentu. Koncentracija adsorbiranega elektrolita je večja od koncentracije elektrolita v ravnotežni raztopini. Do tega pojava pride, ko je izključen volumen dovolj majhen, naboj delcev adsorbenta pa je slabo senčen, tako prevlada privlačna interakcija med adsorbentom in adsorbatom, kar privede do dejanske adsorpcije elektrolita. V takšnih primerih torej prevlada energijski člen nad entropijskim.

Slika 4.4 kaže izključitvene koeficiente za oba kationa v odvisnosti od sestave zunanje raztopine pri različnih koncentracijah adsorbenta. Opazimo lahko, da je odvisnost izključitvenih koeficientov od sestave zunanje raztopine zelo majhna oz. je praktično ni. Vidimo pa tudi, da se razlika v adsorbnciji obeh kationov povečuje s povečevanjem koncentracije adsorbenta. To opazimo tudi na sliki 4.5, kjer je prikazana odvisnost izključitvenih koeficientov od koncentracije adsorbenta. Vidimo, da je strmina krivulj za H_3O^+ ione večja od strmine krivulj za natrijeve ione. To pomeni, da se izključevanje H_3O^+ ionov hitreje povečuje z večanjem koncentracije adsorbenta, zaradi tega razlika v adsorbnciji med obema kationoma narašča z naraščajočo koncentracijo adsorbenta.



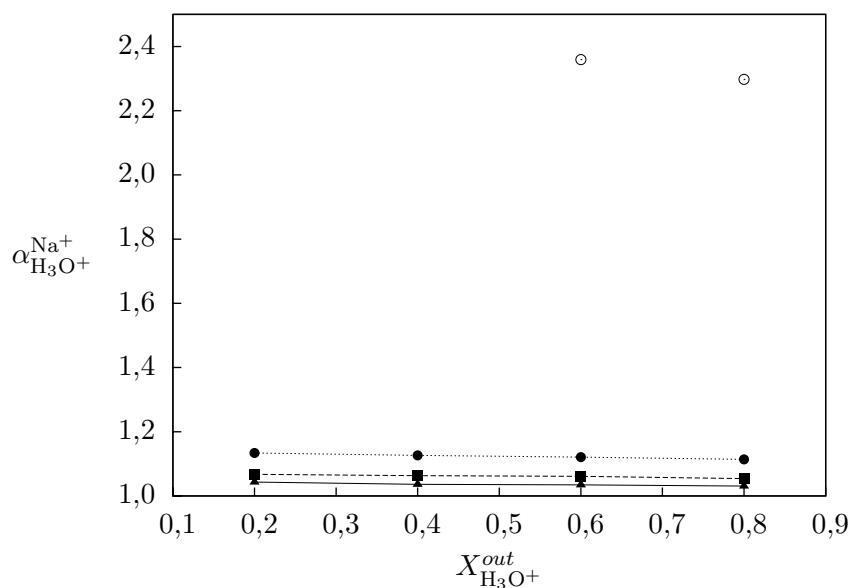
Slika 4.4: Donnanov izključitveni koeficient kot funkcija množinskega deleža H_3O^+ ionov v zunanji raztopini pri stalni ionski moči raztopine zunanjega elektrolita $I^{\text{out}} = 0,5$ M. $c_0 = 0,2$ M – neprekinjena črta, $c_0 = 0,425$ M – prekinjena črta in $c_0 = 1,0$ M – črta s pikami. Polni simboli predstavljajo koeficiente H_3O^+ ionov, prazni pa Na^+ ionov.



Slika 4.5: Donnanov izključitveni koeficient kot funkcija koncentracije adsorbenta z naboji pri stalni sestavi raztopine zunanjega elektrolita, $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{out}} = 0,5$. $I^{\text{out}} = 0,1$ M – neprekinjena črta, $I^{\text{out}} = 0,3$ M – prekinjena črta in $I^{\text{out}} = 0,6$ M – črta s pikami. Polni simboli predstavljajo koeficiente H_3O^+ ionov, prazni pa Na^+ ionov.

Še boljše pa vidimo razliko v adsorpciji med obema kationoma s pomočjo separacijskega faktorja, $\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{Na}^+}$ (enačba 2.26). Slika 4.6 prikazuje separacijske faktorje v odvisnosti od sestave zunanje raztopine pri različnih koncentracijah adsorbenta. Če je vrednost $\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{Na}^+}$ večja

od 1, to pomeni preferenčno adsorpcijo natrijevih ionov, koeficienti manjši od 1 pa kažejo na intenzivnejšo adsorpcijo H_3O^+ ionov. Vidimo, da se separacija bistveno ne spreminja z

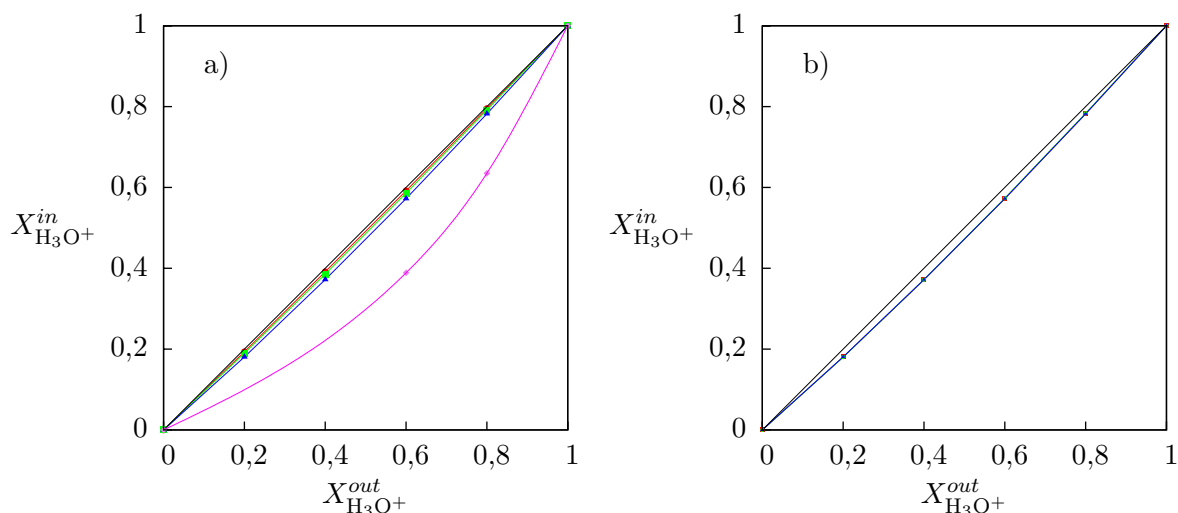


Slika 4.6: Separacijski faktor, $\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{Na}^+}$, kot funkcija $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{out}}$ pri konstanti ionski moči zunanje raztopine, $I^{\text{out}} = 0,5 \text{ M}$. $c_0 = 0,2 \text{ M}$ – neprekinjena črta, $c_0 = 0,425 \text{ M}$ – prekinjena črta, $c_0 = 1,0 \text{ M}$ – črta s pikami in $c_0 = 5,0 \text{ M}$ – prazni simboli (\odot).

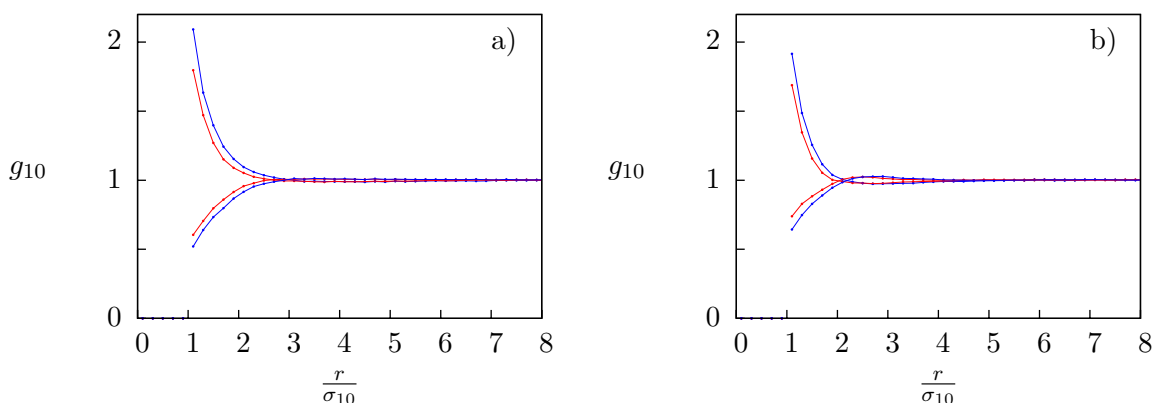
množinskim deležem H_3O^+ iona v zunanji raztopini, kar se ujema z eksperimentalnimi rezultati [14] kot tudi z adsorpcijo v nabitih mikroporah [1]. Separacija se močno poveča pri višjih koncentracijah adsorbenta ($\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{Na}^+} \gg 1$), kar je posledica večjega prispevka izključenega volumna in nižje presežne energije. Oba efekta preferirata adsorpcijo natrijevih ionov.

Če opazujemo izključitvene izoterme lahko sklepamo na selektivnost adsorpcije. Na sliki 4.7 vidimo takšne izoterme. V sistemu, kjer ne bi bilo preferenčne adsorpcije enega izmed ionov, bi na takšni sliki dobili linearno funkcijo, $f(x) = x$. Odmik od linearnosti kaže na selektivnost adsorpcije. Ponovno opazimo, da je selektivnost večja pri višjih koncentracijah adsorbenta (slika 4.7 a). Na sliki 4.7 b pa so predstavljene krivulje v adsorbentu s koncentracijo $c_0 = 1,0 \text{ M}$. Vidimo, da se krivulje, ki predstavljajo rezultate za različne ionske moči raztopine zunanjega elektrolita praktično prekrivajo, kar pomeni, da koncentracija zunanje raztopine bistveno ne vpliva na selektivnost adsorpcije.

Poglejmo si še nekatere parske porazdelitvene funkcije za primer adsorpcije v adsorbentu z naboji. Na sliki 4.8 smo prikazali parske porazdelitvene funkcije med delci adsorbata in adsorbenta. Slika 4.8 a kaže porazdelitvene funkcije v adsorbentu s koncentracijo $c_0 = 0,2 \text{ M}$ za primere: $g_{\text{Na}^+ - \text{adsorbent kation}}$ – modri simboli, spodnja krivulja; $g_{\text{Na}^+ - \text{adsorbent anion}}$ – modri simboli, zgornja krivulja in $g_{\text{H}_3\text{O}^+ - \text{adsorbent kation}}$ – rdeči simboli, spodnja krivulja; $g_{\text{H}_3\text{O}^+ - \text{adsorbent anion}}$ – rdeči simboli, zgornja krivulja. Na sliki 4.8 b so prikazane porazdelitvene funkcije za adsorpcijo v $1,0 \text{ M}$ adsorbentu, oznake so enake kot na sliki 4.8 a.



Slika 4.7: $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{in}}$ kot funkcija $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{out}}$. a) $I^{\text{out}} = 0,5 \text{ M}$; $c_0 = 0,2 \text{ M}$ – rdeča črta, $c_0 = 0,425 \text{ M}$ – zelena črta, $c_0 = 1,0 \text{ M}$ – modra črta in $c_0 = 5,0 \text{ M}$ – vijolična črta. b) $c_0 = 1,0 \text{ M}$; $I^{\text{out}} = 0,05 \text{ M}$ – rdeča črta, $I^{\text{out}} = 0,2 \text{ M}$ – zelena črta, $I^{\text{out}} = 0,5 \text{ M}$ – modra črta. Črna črta v obeh primerih predstavlja diagonalo. Napaka ne presega velikosti simbolov.



Slika 4.8: Parske porazdelitvene funkcije med delci adsorbenta in adsorbata, g_{10} . Rdeči simboli prikazujejo porazdelitvene funkcije med H_3O^+ ioni in ioni adsorbenta, modri simboli pa med Na^+ ioni in ioni adsorbenta. Zgornji krivulji ustrezata anionu adsorbenta, spodnji pa kationu adsorbenta. $I^{\text{out}} = 0,5 \text{ M}$ in $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{out}} = 0,5$. a) $c_0 = 0,2 \text{ M}$ in b) $c_0 = 1,0 \text{ M}$.

Razdalja od središča delca je v obeh primerih deljena z razdaljo najtesnejšega približanja (σ_{10}). Oblika porazdelitvenih funkcij se ujema z našimi prejšnjimi rezultati. Vidimo, da se natrijevi ioni bolj približajo ionom adsorbenta ($\sigma_{\text{Na}^+ - ia} < \sigma_{\text{H}_3\text{O}^+ - ia}$ ^a) kot H_3O^+ ioni. Tudi g_{+-} funkcije so pri majhnih razdaljah višje za natrijeve ione, kar pomeni, da najdemo več Na^+ ionov v bližini ionov adsorbenta kot H_3O^+ ionov. Obe lastnosti funkcij kažeta na preferenčno adsorpcijo natrijevih ionov. V obeh primerih opazimo tudi križanje g_{++} in g_{+-} funkcij. Na določeni razdalji postane interakcija med enako nabitimi ioni privlačna,

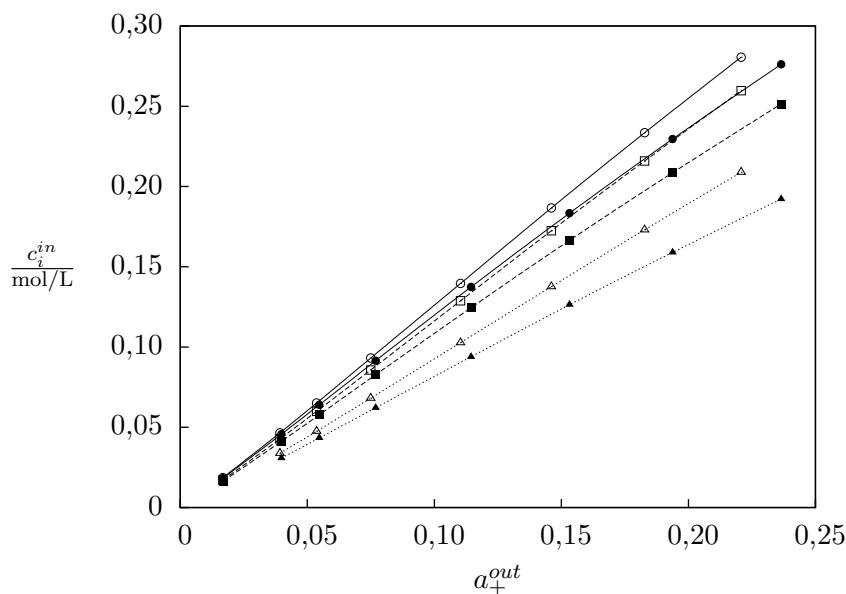
^aoznaka *ia* se nanaša na ione adsorbenta

interakcija med nasprotno nabitimi ioni pa postane odbojna. Križanje se pri nižji koncentraciji adsorbenta (slika 4.8 a) pojavi na večji razdalji in je manj izrazito kot pri adsorbentu višje koncentracije, to omogoča bolj intenzivno adsorpcijo elektrolita v adsorbentu z nižjo koncentracijo.

4.2 Adsorpcija v nenabitem adsorbentu

Pogledali si bomo še rezultate za adsorpcijo mešanice elektrolitov v nenabitem adsorbentu. Naj še enkrat povemo, da smo koncentracije nenabitega adsorbenta označevali tako, da je enaka zasedenost prostora pomenila enako koncentracijo, tako nenabitega adsorbenta kot adsorbenta z naboji.

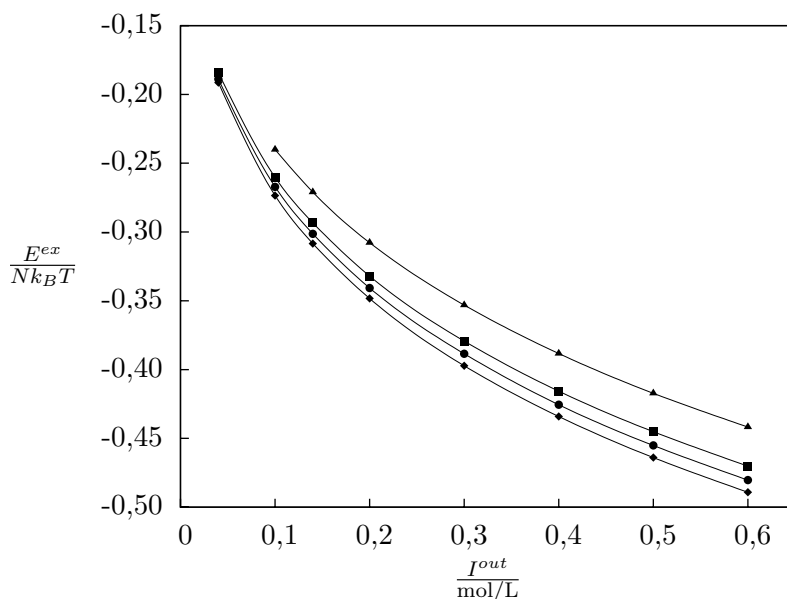
Slika 4.9 prikazuje adsorpcijske izoterme v nenabitem adsorbentu. Podobno kot pri ad-



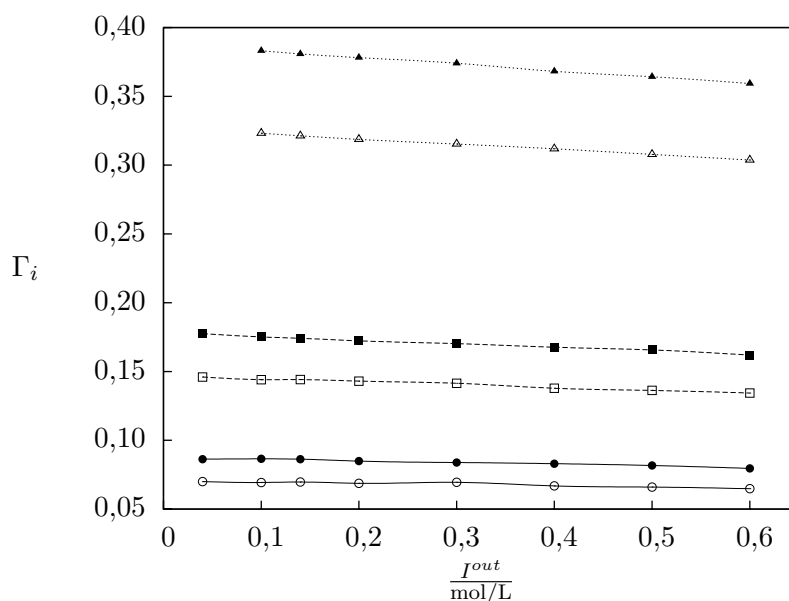
Slika 4.9: Adsorpcijske izoterme za H_3O^+ (polni simboli) in Na^+ (prazni simboli) ione pri $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{out} = 0,5$. Prikazane so krivulje za različne koncentracije adsorbenta, $c_0 = 0,2$ M – neprekinjeni črti, $c_0 = 0,425$ M – prekinjeni črti in $c_0 = 1,0$ M – črti s pikami.

sorbentu z naboji tudi tukaj vidimo, da pride do preferenčne adsorpcije Na^+ ionov (prazni simboli). Prav tako pa je adsorpcija intenzivnejša pri adsorbentih z nižjo koncentracijo. Presežna energija je v tem primeru odvisna zgolj od interakcij med delci adsorbata, saj delci adsorbenta nimajo naboja. Na sliki 4.10 vidimo odvisnost presežne energije na delec od ionske moči zunanje mešanice elektrolitov pri različnih koncentracijah adsorbenta. Prikazana je tudi krivulja za zunanjo mešanico elektrolitov (*bulk* elektrolit). Oblike krivulj za adsorbirane raztopine so podobne krivulji za zunanjo raztopino. Vidimo, da presežna energija na delec narašča z naraščajočo koncentracijo adsorbenta. To je posledica manjše ionske moči adsorbirane raztopine v primerjavi z zunanjo raztopino. Višja kot je koncentracija adsorbenta, večja je stopnja izključitve ionov iz adsorbenta in s tem manjša ionska moč adsorbirane raztopine in zato posledično višja presežna energija na delec. Ker je energija pri adsorpciji v adsorbentih z višjo koncentracijo višja, večji pa je tudi izključeni volumen, lahko pričakujemo večjo izključitev ionov pri adsorbentih z višjo koncentracijo.

Izključitveni koeficienti v odvisnosti od ionske moči zunanje raztopine so prikazani na



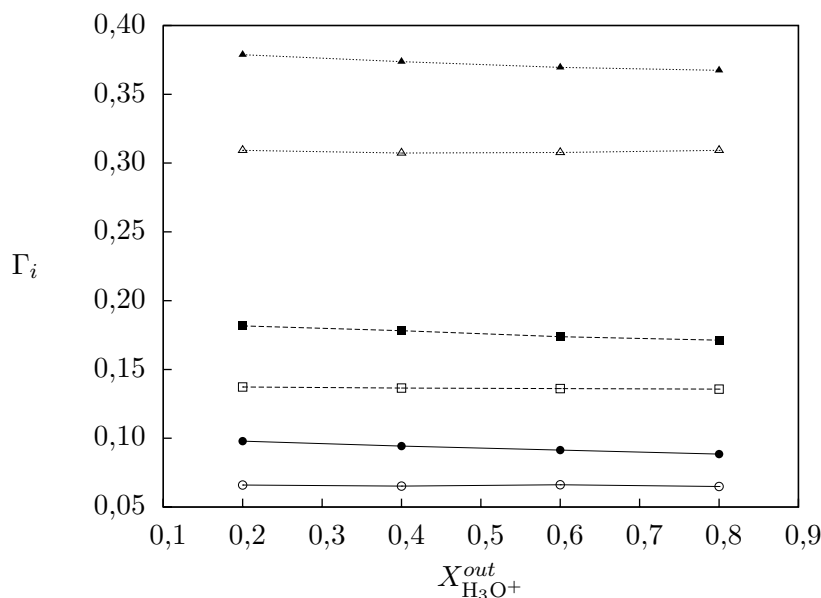
Slika 4.10: Presežna energija na delec v odvisnosti od ionske moči mešanice elektrolita v zunanji raztopini pri konstantnem $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{out}} = 0,5$. Od vrha proti dnu slike si sledijo krivulje: $c_0 = 1,0 \text{ M}$ (▲), $c_0 = 0,425 \text{ M}$ (■), $c_0 = 0,2 \text{ M}$ (●) in *bulk* elektrolit (◆).



Slika 4.11: Donnanov izključitveni koeficient kot funkcija ionske moči raztopine zunanjega elektrolita pri stalni sestavi le-te, $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{out}} = 0,5$. $c_0 = 0,2 \text{ M}$ – neprekinjena črta, $c_0 = 0,425 \text{ M}$ – prekinjena črta in $c_0 = 1,0 \text{ M}$ – črta s pikami. Polni simboli predstavljajo koeficiente H_3O^+ ionov, prazni pa Na^+ ionov.

sliki 4.11. Ker ni elektrostatske interakcije med delci adsorbenta in adsorbata, ne pride do sorpcije elektrolita niti pri nižjih koncentracijah adsorbenta in adsorbata (izključitveni koeficienti so povsod pozitivni). Na potek adsorpcije vpliva samo izključeni volumen. Vidimo, da so izključitveni koeficienti (podobno kot pri adsorbentu z naboji) višji pri višjih kon-

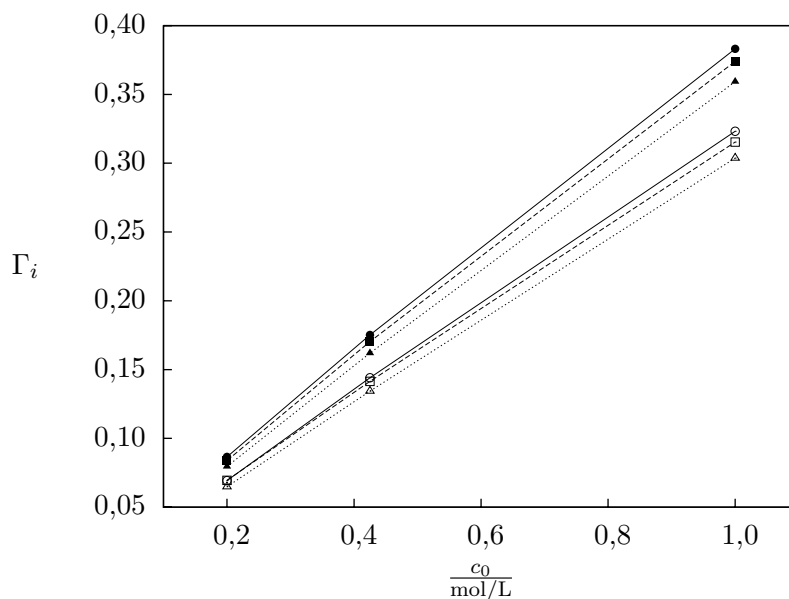
centracijah adsorbenta, kar je posledica večjega izključenega volumna. Povečuje pa se tudi razlika v izključitvi obeh ionov iz adsorbenta, to pomeni, da lahko pri višjih koncentracijah adsorbenta pričakujemo večjo selektivnost adsorpcije. Na sliki 4.11 opazimo zanimiv potek krivulji, ki prikazujejo izključitvene koeficiente. Izključitveni koeficienti padajo z naraščajočo ionsko močjo zunanega elektrolita, to pomeni, da se adsorpcija povečuje relativno glede na koncentracijo zunanega elektrolita. Odvisnost izključitvenih koeficientov od sestave zunanje raztopine elektrolita je prikazana na sliki 4.12. Podobno kot pri adsorbentu



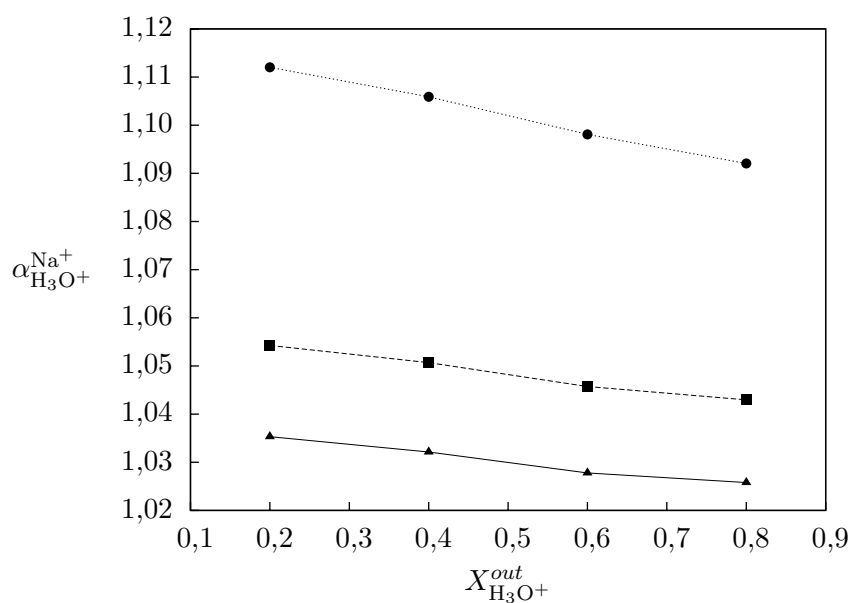
Slika 4.12: Donnanov izključitveni koeficient kot funkcija množinskega deleža H_3O^+ ionov v zunanji raztopini pri stalni ionski moči raztopine zunanega elektrolita $I^{out} = 0,5$ M. $c_0 = 0,2$ M – neprekinjena črta, $c_0 = 0,425$ M – prekinjena črta in $c_0 = 1,0$ M – črta s pikami. Polni simboli predstavljajo koeficiente H_3O^+ ionov, prazni pa Na^+ ionov.

z naboji, tudi v tem primeru izključitev ionov iz adsorbenta praktično ni odvisna od sestave zunanje raztopine. Poglejmo si še sliko 4.13, ki nam kaže izključitvene koeficiente kot funkcijo koncentracije nenabitega adsorbenta. Izključitveni koeficient narašča z naraščajočo koncentracijo adsorbenta in je v vseh primerih večji za H_3O^+ ion (polni simboli). Če podrobneje pogledamo sliko 4.13, vidimo, da je vrstni red krivulj ravno obrnjen v primerjavi s sliko 4.5 v adsorbentu z naboji. Najvišja je krivulja, ki odgovarja najnižji ionski moči zunanje raztopine ($I^{out} = 0,1$ M). Razlago za to najdemo na sliki 4.11, kot smo že ugotovili izključitveni koeficient pada z naraščajočo ionsko močjo zunanje raztopine.

Separacijski faktorji za primer adsorpcije v nenabitem elektrolitu so prikazani na sliki 4.14. Separacijski faktorji so večji od ena, kar v našem primeru pomeni, da se preferenčno adsorbirajo natrijevi ioni, to smo sklepali tudi na podlagi izključitvenih koeficientov in adsorpcijskih izoterm. Preferenčna adsorpcija je posledica manjšega premera natrijevih ionov v primerjavi z oksonijevimi. Selektivnost se podobno kot v adsorbentu z naboji povečuje z naraščajočo koncentracijo adsorbenta. Vpliv sestave zunanje raztopine na separacijo pa je



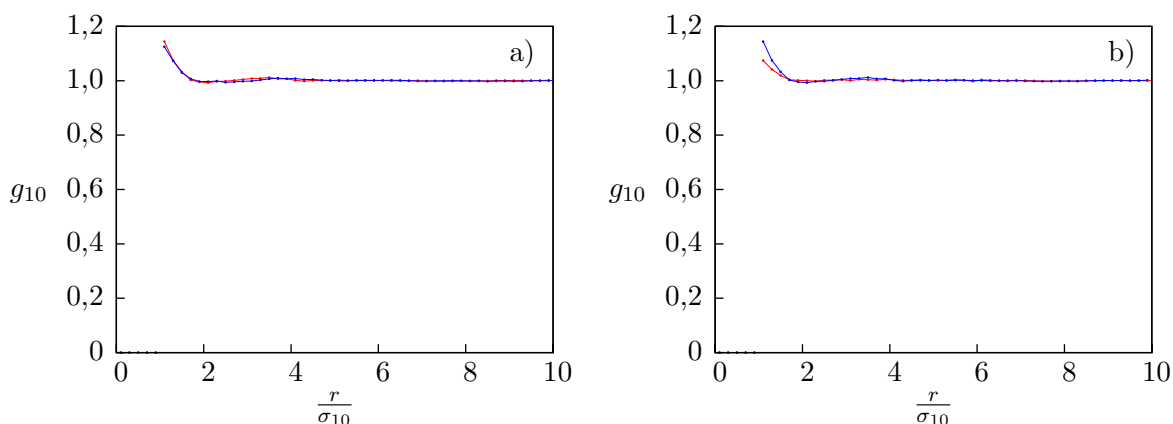
Slika 4.13: Donnanov izključitveni koeficient kot funkcija koncentracije nenabitega adsorbenta pri stalni sestavi raztopine zunanega elektrolita, $X_{H_3O^+}^{out} = 0,5$. $I^{out} = 0,1$ M – neprekinjena črta, $I^{out} = 0,3$ M – prekinjena črta in $I^{out} = 0,6$ M – črta s pikami. Polni simboli predstavljajo koeficiente H_3O^+ ionov, prazni pa Na^+ ionov.



Slika 4.14: Separacijski faktor, $\alpha_{H_3O^+}^{Na^+}$, kot funkcija $X_{H_3O^+}^{out}$ pri konstantni ionski moči zunanje raztopine, $I^{out} = 0,5$ M. $c_0 = 0,2$ M – neprekinjena črta, $c_0 = 0,425$ M – prekinjena črta in $c_0 = 1,0$ M – črta s pikami.

relativno majhen. Opazimo pa, da sposobnost ločevanja pada z večanjem deleža H_3O^+ iona v zunanji raztopini. Večji delež oksonijevih ionov v zunanji raztopini, pomeni tudi večjo koncentracijo le-teh v adsorbentu, kar vpliva na manjšo adsorpcijo natrijevih ionov in s tem zmanjša separacijski faktor $\alpha_{H_3O^+}^{Na^+}$.

Zaradi nenabitosti delcev adsorbentov je njihov vpliv na strukturo raztopine manjši kot v primeru adsorbenta z naboji. Nekaj parskih porazdelitvenih funkcij med delci adsorbenta in kationi adsorbata smo prikazali na sliki 4.15. Vidimo, da vse g_{10} funkcije zelo hitro



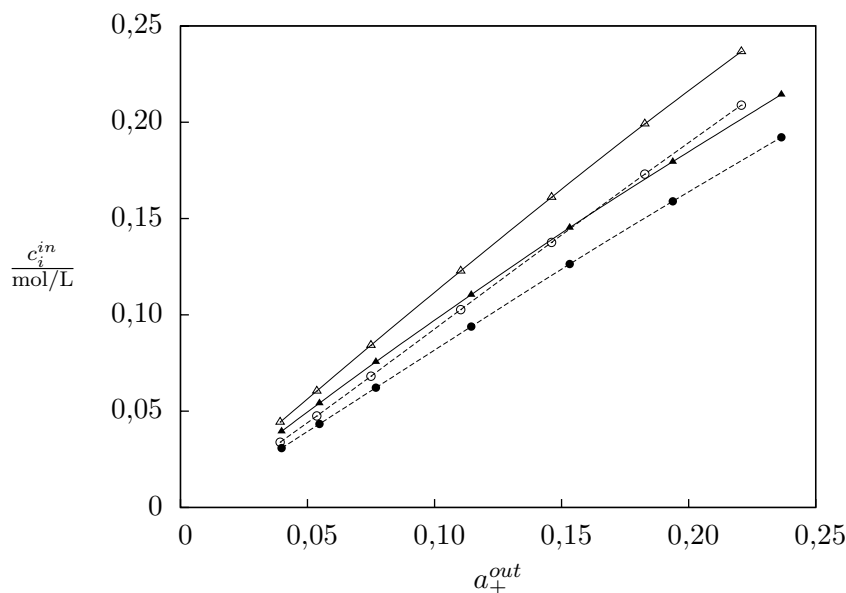
Slika 4.15: Parske porazdelitvene funkcije med delci adsorbenta in adsorbata, g_{10} . $I^{out} = 0,6$ M in $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{out} = 0,5$. a) $c_0 = 1,0$ M, rdeči simboli označujejo funkcijo med delci adsorbenta in H_3O^+ ioni, modri pa označujejo funkcijo med delci adsorbenta in natrijevimi ioni. b) Prikazani sta funkciji med delci adsorbata in H_3O^+ ioni; $c_0 = 0,2$ M – rdeči simboli in $c_0 = 1,0$ M – modri simboli.

padajo proti vrednosti 1 in ne dosežejo tako visokih vrednosti kot v primeru adsorbenta z naboji, kjer imamo poleg prispevka izključenega volumna tudi prispevek elektrostatskih sil. Slika 4.15 a prikazuje g_{10} funkciji pri $c_0 = 1,0$ M, $I^{out} = 0,6$ M in $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{out} = 0,5$. Rdeči simboli prikazujejo porazdelitveno funkcijo H_3O^+ – delec adsorbenta, modri pa Na^+ – delec adsorbenta. V obeh primerih opazimo presežek ionov tik ob delcu adsorbenta, kar je posledica izključenega volumna, ki ga ioni ne morejo zavzeti in se zato nagnetejo v bližino delca. Oblika obeh funkcij je zelo podobna, razlika je le v tem, da v kontaktni razdalji funkcija, ki ustreza H_3O^+ ionu, zavzame malo višjo vrednost. Izključen volumen je večji za oksonijevne ione zaradi njihovega večjega premera. Podobno si lahko razlagamo obliko funkcij v adsorbentih z različno koncentracijo (slika 4.15 b). Zaradi večje koncentracije adsorbenta (modri simboli), je izključen volumen večji in tako porazdelitvena funkcija zavzame višje vrednosti pri majhnih razdaljah od delca adsorbenta.

4.3 Primerjava adsorpcije v obeh adsorbentih

S primerjavo adsorpcije v nenabitnem adsorbentu in adsorbentu z naboji, lahko ocenimo vpliv izključenega volumna in vpliv elektrostatskih interakcij na adsorpcijo.

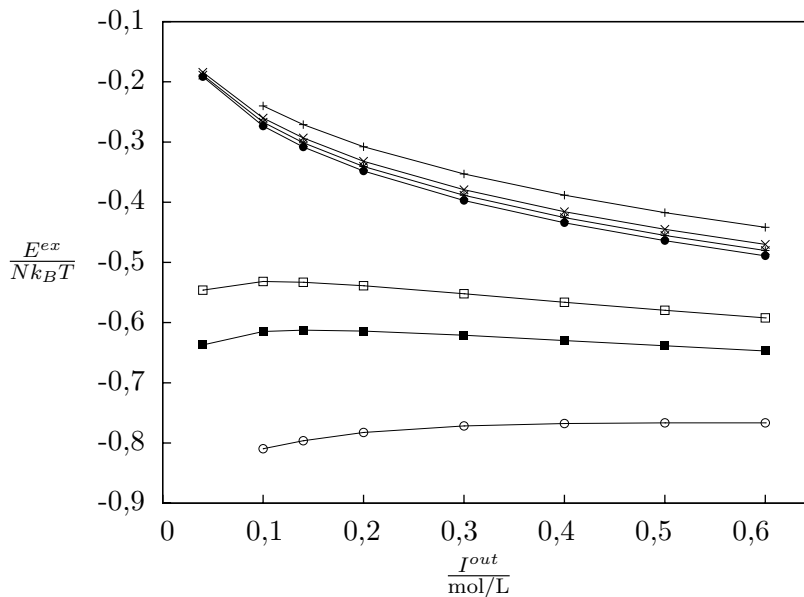
Poglejmo si najprej adsorpcijske izoterme za oba adsorbenta (slika 4.16). Adsorpcija



Slika 4.16: Adsorpcijske izoterme za H_3O^+ (polni simboli) in Na^+ (prazni simboli) ione pri $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{out} = 0,5$, $c_0 = 1,0$ M. Prikazane so krivulje za adsorbent z naboji (neprekinjeni črti) in nenabit adsorbent (prekinjeni črti).

obeh ionov je večja v primeru nabitega adsorbenta (neprekinjeni črti). To pomeni, da elektrostatske sile favorizirajo adsorpcijo obeh ionov. Vidimo, da si efekta izključenega volumna in elektrostatskih interakcij nasprotujeta, prvi favorizira desorpcijo, drugi pa sorpcijo.

Na sliki 4.17 si lahko pogledamo primerjavo med presežnimi energijami na delec za primer obeh adsorbentov. Vidimo, da so energije v primeru adsorbenta z naboji nižje, medtem ko so energije v primeru nenabitega adsorbenta višje od energije ravnotežnega elektrolita. To pomeni, da je adsorpcija elektrolita v adsorbent z naboji energetsko ugoden proces, v primeru nenabitega adsorbenta pa je ugodnejša desorpcija elektrolita iz adsorbenta. Opazimo tudi nasproten trend spreminjanja energij v odvisnosti od koncentracije adsorbenta. Presežna energija na delec v adsorbentu z naboji pada z naraščajočo koncentracijo adsorbenta, v nenabitnem adsorbentu pa je ravno obratno. Torej, če upoštevamo zgolj energetski prispevek, bi se morala adsorpcija elektrolita v primeru adsorbenta z naboji povečevati z višanjem koncentracije adsorbenta. Vendar se s povečevanjem koncentracije adsorbenta, povečuje tudi izključen volumen, ki favorizira desorpcijo elektrolita. Pri našem modelu adsorbenta z naboji prevlada efekt izključenega volumna, saj se izključevanje elektrolita povečuje z višanjem koncentracije adsorbenta.

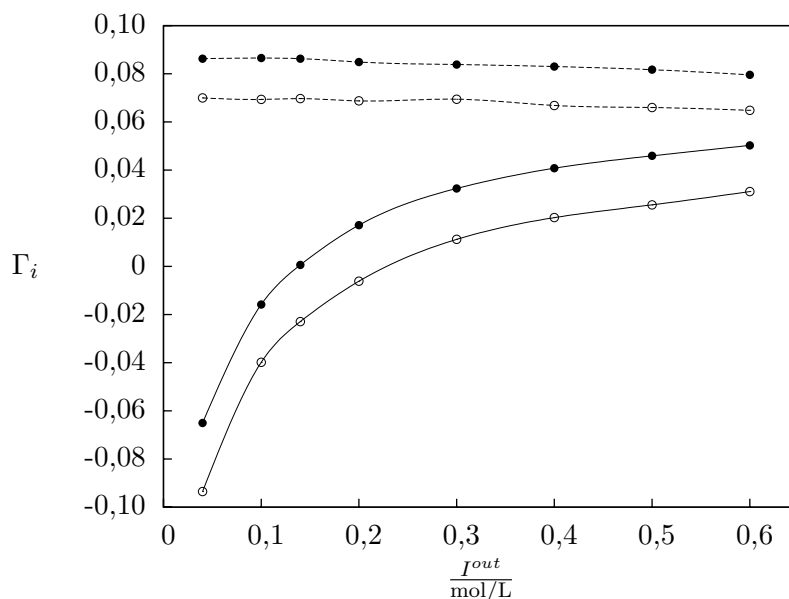


Slika 4.17: Presežna energija na delec v odvisnosti od ionske moči mešanice elektrolita v zunanji raztopini pri konstantnem $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{out}} = 0,5$. Od vrha proti dnu slike si sledijo krivulje: $c_0 = 1,0$ M – nenabit adsorbent, $c_0 = 0,425$ M – nenabit adsorbent, $c_0 = 0,2$ M – nenabit adsorbent, *bulk* elektrolit, $c_0 = 0,2$ M – adsorbent z naboji, $c_0 = 0,425$ M – adsorbent z naboji in $c_0 = 1,0$ M – adsorbent z naboji.

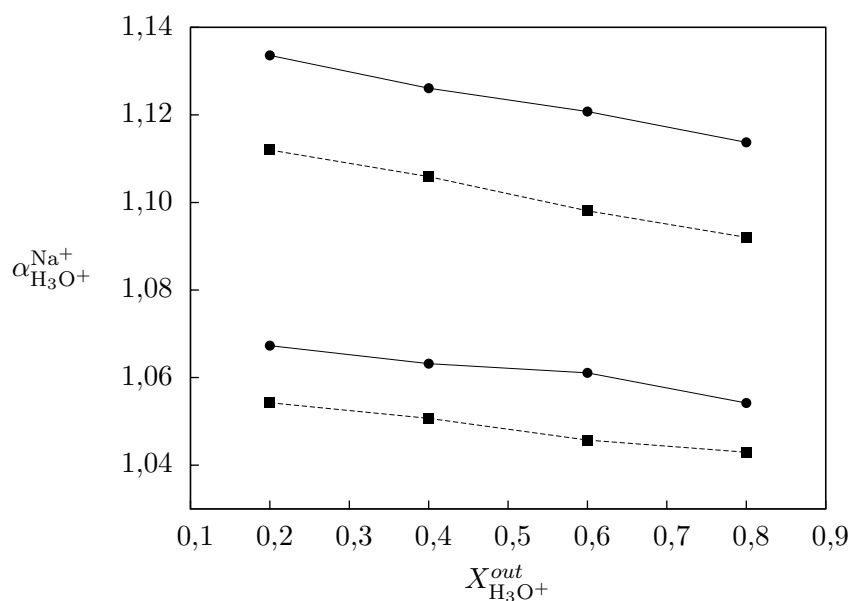
Iz dosedanjih rezultatov lahko sklepamo, da bo izključitev ionov iz adsorbenta večja v primeru nenabitega adsorbenta, to nam potrjuje slika 4.18. Vidimo, da je tudi trend spreminjanja izključitvenih koeficientov v odvisnosti od ionske moči zunanje raztopine ravno nasproten za oba adsorbenta. V nenabitem adsorbentu izključitveni koeficient pada z naraščajočo ionsko močjo ravnotežnega elektrolita, v adsorbentu z naboji pa narašča. Vidimo tudi, da ima ionska moč veliko večji vpliv na izključevanje iz adsorbenta z naboji (sploh pri nizkih ionskih močeh) v primerjavi z nenabitim adsorbentom. Sklepamo lahko, da je vpliv energijskega člana na adsorpcijo veliko večji pri nizkih ionskih močeh ravnotežnega elektrolita. Opazimo lahko tudi, da je razlika med izključevanjem oksonijevih in natrijevih ionov večja v primeru adsorbenta z naboji, to pomeni, da lahko predvidimo večjo selektivnost adsorbenta z naboji.

Iz poteka krivulj izključitvenih koeficientov, smo sklepali, da bo separacija večja v primeru adsorbenta z naboji. Slika 4.19 prikazuje separacijske faktorje, $\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{Na}^+}$, pri dveh koncentracijah adsorbenta ($c_0 = 0,425$ M, $c_0 = 1,0$ M) za oba tipa adsorbenta. Vidimo, da je separacija v obeh primerih večja v adsorbentu z naboji, razloge smo že omenili. Opazimo pa lahko tudi, da se z večanjem koncentracije adsorbenta povečuje tudi razlika v separaciji za oba primera adsorbenta.

Zanimivo je opazovati tudi srednje aktivnostne koeficiente za adsorbirane raztopine elek-



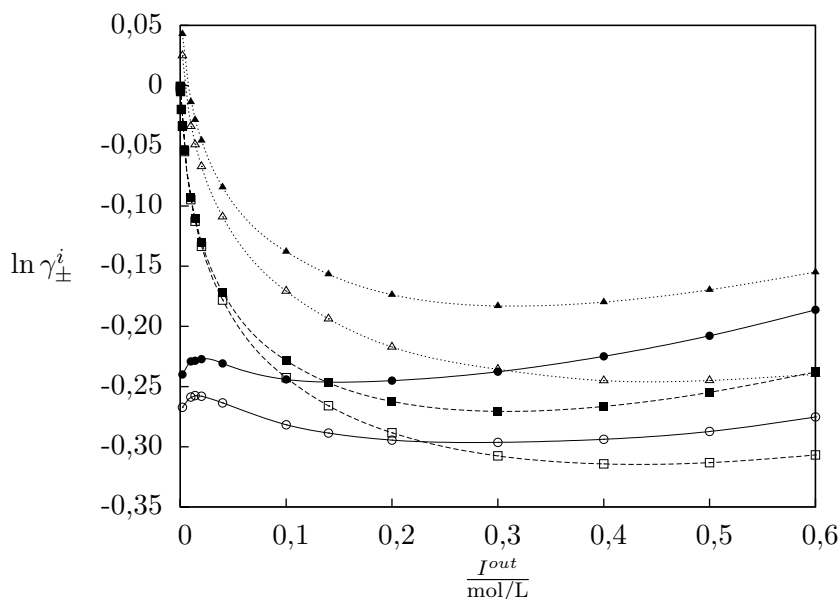
Slika 4.18: Donnanov izključitveni koeficient kot funkcija ionske moči raztopine zunanlega elektrolita pri stalni sestavi le-te, $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{out} = 0,5$ in $c_0 = 0,2$ M. Zgornji krivulji predstavljata izključitvene koeficiente v nenabitnem adsorbentu (prekinjeni črti), spodnji pa v adsorbentu z naboji (neprekinjeni črti). Polni simboli predstavljajo koeficiente H_3O^+ ionov, prazni pa Na^+ ionov.



Slika 4.19: Separacijski faktor, $\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{Na}^+}$, kot funkcija $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{out}$ pri konstantni ionski moči zunanje raztopine, $I^{out} = 0,5$ M. $c_0 = 1,0$ M – zgornji krivulji in spodnji krivulji. Rezultati za nenabit adsorbent so predstavljeni s prekinjenima črtama (■), za adsorbent z naboji pa z neprekinjenima črtama (●).

trolitov. Odvisnost naravnega logaritma srednjih aktivnostnih koeficientov za oba elektrolita ($\ln \gamma_{\pm}^{\text{HCl}}$ in $\ln \gamma_{\pm}^{\text{NaCl}}$) od ionske moči zunanje raztopine je prikazana na sliki 4.20.

Narisane so krivulje za adsorbirani raztopini v nenabitem adsorbentu in adsorbentu z



Slika 4.20: Logaritem srednjega aktivnostnega koeficienta kot funkcija ionske moči zunanje raztopine, $X_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{out}} = 0,5$. Neprekinjeni črti prikazujeta srednje aktivnostne koeficiente v adsorbentu z naboji ($c_0 = 0,2$ M), črti s pikami srednje aktivnostne koeficiente v nenabitem adsorbentu ($c_0 = 0,2$ M) in prekinjeni črti koeficiente za *bulk* elektrolit. Polni simboli označujejo $\gamma_{\pm}^{\text{HCl}}$, prazni pa $\gamma_{\pm}^{\text{NaCl}}$.

naboji, za primerjavo pa smo narisali še potek krivulj za ravnotežno raztopino. Krivulje za ravnotežno raztopino in raztopino adsorbirano v nenabitem adsorbentu imajo podobno obliko in se pri nizkih ionskih močeh približujejo vrednosti nič (idealna vrednost za *bulk* elektrolit je $\gamma_{\pm} = 1$). Aktivnostna koeficienta elektrolitov adsorbiranih v adsorbentu z naboji pa padata, ko se ionska moč približuje vrednosti nič, pri višjih ionskih močeh pa je njuno obnašanje podobno kot v ostalih dveh primerih. Če primerjamo krivulji za ravnotežni elektrolit in adsorbiran elektrolit, lahko ugotovimo, pri katerih ionskih močeh bo prišlo do adsorpcije elektrolita in pri katerih do desorpcije elektrolita. Pri tistih ionskih močeh, kjer je aktivnostni koeficient nižji kot v ravnotežni raztopini, gre za adsorpcijo, v nasprotnem primeru pa gre za desorpcijo elektrolita. V presečišču obeh krivulj pa je koncentracija adsorbiranega elektrolita enaka koncentraciji elektrolita v zunanji raztopini.

Poglavje 5

Zaključek

Študij preferenčne adsorpcije mešanice elektrolitov v neurejeni porozni snovi je zanimiv za različne separacijske postopke, kot sta npr. ionska izmenjava in razsoljevanje vode. Pri našem delu smo se omejili zgolj na razliko v adsorpciji enako nabitih kationov, anion pa je bil skupen obema elektrolitoma. Simulacijske parametre za adsorbat smo izbrali tako, da so posnemali mešanico vodnih raztopin HCl in NaCl. Adsorbent smo predstavili z dvema modeloma. Pri prvem smo uporabili zamrznjeno konfiguracijo uravnoveženega $+1 : -1$ elektrolita, v drugem primeru pa smo uporabili zamrznjeno konfiguracijo uravnoveženih delcev enake velikosti, le da so bili ti brez naboja. Pri takšni simulaciji je kemijski potencial konstanten, tako da le-ta poteka pri enakih pogojih kot eksperiment.

Rezultati so pokazali, da je adsorpcija natrijevih ionov v vseh primerih, ki smo jih študirali, večja od adsorpcije oksonijevih ionov. V primeru nenabitega adsorbenta je to posledica večje izključitve oksonijevih ionov. Ker imajo H_3O^+ ioni večji premer, je izključen volumen za njih večji, kar pomeni oteženo gibanje oksonijevih ionov v adsorbentu v primerjavi z natrijevimi. Ker se izključen volumen povečuje z rastočo koncentracijo adsorbenta, se tudi razlika v izključitvi obeh kationov povečuje. Tako je separacija obeh ionov učinkovitejša v adsorbentih z višjo koncentracijo.

Pri adsorbentu z naboji vpliva na adsorpcijo poleg izključenega volumna še elektrostatski efekt. Podobno kot efekt izključenega volumna (entropijski efekt), tudi elektrostatski (energijski) efekt preferira adsorpcijo natrijevih ionov. Ker so Na^+ ioni manjši, se lahko bolj približajo delcem adsorbenta in je elektrostatska sila za te ione večja. Tako oba efekta, energijski in entropijski, pripomoreta k večji stopnji separacije obeh kationov. Zaradi tega je seveda ločitev ionov večja v primeru adsorbenta z naboji.

Če opazujemo izključitvene koeficiente pri različnih koncentracijah adsorbenta z naboji, opazimo, da je pri nižjih koncentracijah adsorbenta in adsorbata pomembnejši elektrostatski prispevek, pri višjih pa prevlada entropijski člen. Pri nizkih koncentracijah adsorbenta in adsorbata opazimo v adsorbentu z naboji adsorpcijo elektrolita. Koncentracija ionov v ad-

sorbentu je višja od koncentracije ionov v zunanji raztopini. To pomeni, da pri takšnih pogojih prevlada energijski člen, elektrostatska sila vleče ione v adsorbent. Adsorpcije ne opazimo v nenabitnem adsorbentu, pri vseh koncentracijah adsorbenta je izključitveni koeficient pozitiven.

Zanimiv trend opazimo pri srednjih aktivnostnih koeficientih adsorbiranega elektrolita. Pri višjih ionskih močeh zunanjega elektrolita imajo krivulje naravnega logaritma srednjih aktivnostnih koeficientov enako obliko v obeh adsorbentih, naraščajo z naraščajočo ionsko močjo. Pri zelo nizkih ionskih močeh pa se trend krivulj v adsorbentu z naboji obrne. Tako opazimo, da srednji aktivnostni koeficient za zelo nizke koncentracije ne narašča proti vrednosti 1 pač pa pada. To je posledica dejstva, da imamo tudi v zelo razredčenih raztopinah znatno interakcijo med nabitimi delci adsorbenta in ioni v raztopini.

Naši rezultati se kvalitativno ujemajo z eksperimentalnimi rezultati ionske izmenjave [14]. Tudi pri eksperimentu je separacijski faktor $\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{Na}^+}$ večji od 1, kar pomeni preferenčno adsorpcijo natrijevih ionov. Opazimo tudi večjo separacijo pri kationskih izmenjevalcih z višjo koncentracijo.

Za nadaljnje delo je zanimiva izpeljava enačb ROZ teorije za adsorpcijo mešanice elektrolitov, kajti vemo, da ta teorija zelo dobro opiše takšne sisteme [3, 12, 17, 18] in omogoča študij pri pogojih, ki jih težko opišemo s simulacijo. Zanima nas tudi adsorpcija mešanice raztopin nesimetričnih elektrolitov oziroma vpliv naboja kationa na preferenčno adsorpcijo. Raziskati pa bi bilo zanimivo tudi preferenčno adsorpcijo v adsorbentih z večjo gostoto naboja, nabitih adsorbentih in adsorbentih pripravljenih z zamrznitvijo uravnoveženega nesimetričnega elektrolita.

Literatura

- [1] B. Jamnik and V. Vlachy. Ion partitioning between charged micropores and bulk electrolyte solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:8010–8016, 1995.
- [2] T.L. Hill. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Addison–Wesley Publishing Company, inc., 1960.
- [3] D. Bratko and A. K. Chakraborty. Ion–ion correlations in quenched disordered media. *Journal of Chemical Physics*, 104:7700–7712, 1996.
- [4] M. Lukšič. Strukturne in termodinamske lastnosti raztopin elektrolitov v neurejeni porozni snovi. diplomsko delo, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2005.
- [5] M. Lukšič, V. Vlachy, and O. Pizio. Modeling electrolyte adsorption in nanoporous materials. *Acta Chim. Slov.*, 53:292–305, 2006.
- [6] J.P. Valleau and L.K. Cohen. Primitive model electrolytes. i. grand canonical monte carlo computations. *Journal of Chemical Physics*, 72:5935–5941, 1980.
- [7] T. Ichiye and A.D.J. Haymet. Accurate integral equation theory for the central force model of liquid water and ionic solutions. *Journal of Chemical Physics*, 89:4315–4324, 1988.
- [8] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press:Oxford, 1989.
- [9] N. Metropolis. The beginning of the monte carlo method. *Los Alamos Science*, 12:125–130, 1987.
- [10] W. H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, 1989.
- [11] B. Hribar Lee and V. Vlachy. Thermodynamic properties of charged asymmetric mixed electrolytes in the primitive model. *Journal of Molecular Liquids*, 118:163–169, 2005.
- [12] B. Hribar Lee, V. Vlachy, and O. Pizio. Equilibrium properties of a model electrolyte adsorbed in quenched disordered charged media: the roz theory and gcmc simulations. *Journal of Physical Chemistry*, 105:4727–4734, 2001.

- [13] J.P. Simonin, O. Bernard, and L. Blum. Real ionic solutions in the mean spherical approximation. 3. osmotic and activity coefficients for associating electrolytes in the primitive model. *Journal of Physical Chemistry*, 102:4411–4417, 1998.
- [14] F. Helfferich. *Ion Exchange*, pages 153–159. McGraw–Hill Book Company, Inc., 1962.
- [15] V. Vlachy and A.D.J. Haymet. Electrolytes in charged micropores. *Journal American Chemical Society*, 102:4411–4417, 1998.
- [16] D. Frankel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Elsevier, 2002.
- [17] V. Vlachy, B. Hribar, and O. Pizio. Replica integral equation theory for partly quenched electrolyte mixtures. *Physica A*, 314:156–161, 2002.
- [18] B. Hribar, V. Vlachy, and O. Pizio. Structural and thermodynamic properties of electrolyte solutions in hard-sphere confinement: Predictions of the replica integral equation theory. *Journal of Physical Chemistry*, 104:4497–4488, 2000.